

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164228

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C23C 28/00
H01M 8/10

(21)Application number : 10-334737

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 25.11.1998

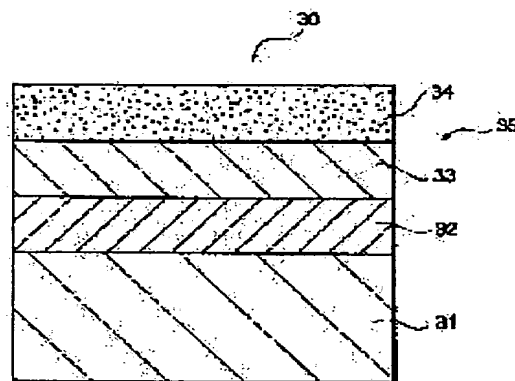
(72)Inventor : SAITO MASAHIRO
SAITO KAZUO
MATSUMOTO KAZUhide
TAKAHASHI MASASHI
ITO MASAYUKI
WADA KUNIIHIKO
TAKAISHI KAZUTOSHI

(54) SEPARATOR FOR SOLID HIGH MOLECULAR ELECTROLYTE FUEL CELL AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method of manufacturing a separator for a solid high molecular electrolyte fuel cell for miniaturization and weight reduction thereof while improving the corrosion resistance of the separator at a low cost.

SOLUTION: This separator 30 is formed of a separator base material 31 and a coating layer 35 coated on the separator base material 31. The coating layer 35 has a multiple layered structure formed of two layers or more of a low electrical resistant layer 34, a corrosion resistant layer 33 and a peeling resistant layer 32.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the cell stack constituted by carrying out the laminating of two or more cells which consist of solid-state polyelectrolyte film, and the anode electrode and cathode electrode which are arranged to both sides of this solid-state polyelectrolyte film. In the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which is inserted between said cells and used within this cell stack said separator It is the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which consists of a separator base material and a coating layer covered on this separator base material, and is characterized by said coating layer having the multilayer structure which consists of more than two-layer [of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, or the peeling resistance layers].

[Claim 2] It is the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by the ingredient of a separator base material being any one kind or its composite material in stainless steel, copper and a copper alloy, aluminum and an aluminum containing alloy, titanium, and a titanium alloy in the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 1.

[Claim 3] The separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by having prepared the corrosion-resistant layer in the lower layer of said low electrical-and-electric-equipment resistance layer, and preparing a peeling resistance layer for a low electrical-and-electric-equipment resistance layer in the lower layer of said low electrical-and-electric-equipment resistance layer or said corrosion-resistant layer at the outermost layer of a coating layer in the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 1.

[Claim 4] In the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 3 the ingredient of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, and a peeling resistance layer nickel, Fe, Co, B, Pb, Cr, Cu, Ti, Bi with low contact resistance, The separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by being any one kind or two kinds or more of composite material of Sn, W, P, Mo, Ag, Pt, Au, TiC, NbC, TiCN, TiN, CrN, TiB₂ and ZrB₂, Fe₂B, and Si₃N₄.

[Claim 5] The manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by forming the coating layer which consists of more than two-layer [of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, or the peeling resistance layers] on a separator base material using any one sort or these two sorts or more of compound processes of physical vapor deposition, chemical vapor deposition, a nitride approach, a boride approach, a carbonizing method, electroplating, or a spraying process.

[Claim 6] The manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by making [the thickness of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer] thickness of 0.1 microns or more and a peeling resistance layer into 0.1 microns or more for the thickness of 0.02 microns or more and a corrosion-resistant layer in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 5 in case a coating layer is formed using electroplating.

[Claim 7] The manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by making [the thickness of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer] thickness of 1.0 microns or more and a peeling resistance layer into 1.0 microns or more for the thickness of 1.0 microns or more and a corrosion-resistant layer in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 5 in case a coating layer is formed using physical vapor deposition.

[Claim 8] the crystal orientation in the coating layer which consists of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, and a peeling resistance layer in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 7 — Miller indices (200) — or (002) the manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by carrying out orientation to bearing.

[Claim 9] The manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by setting to the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel

cell according to claim 6 or 8, and making the porosity in a coating layer into 5x100% or less at the rate of defective area.

[Claim 10] The manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by using the alloy ingredient which a metallic material lower than the electric resistance of said separator base material, a ceramic ingredient, a cermet ingredient, or these compounded as an ingredient of the coating layer formed on a separator base material in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 5.

[Claim 11] The manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by forming a coating layer on said separator base material after removing electrically, mechanically, or chemically the passive state coat or oxide which exists on a separator base material in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 5.

[Claim 12] The manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by removing said coating layer electrically, mechanically, or chemically, carrying out individual recovery of said coating layer and said separator base material, and reusing them on a separator base material using the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which covered the coating layer which consists of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, or a peeling resistance layer.

[Claim 13] The manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell characterized by carrying out the reuse of the separator base material ingredient which ground and dissolved and was able to obtain the collected separator base material electrically, mechanically, or chemically in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 12.

[Claim 14] The separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell obtained by either to claims 5-13 by the manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell a publication.

</SDO>

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the separator and its manufacture approach of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which used the solid-state poly membrane as an electrolyte, and relates to the manufacture approach of a separator of having attained the separator and low-cost-izing which attained miniaturization and lightweight-ization especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] A fuel cell is equipment which transforms into electrical energy the chemical energy which a fuel has by making fuels, such as hydrogen, and oxidizers, such as air, react electrochemically.

[0003] Various kinds, such as a phosphoric-acid mold, a melting carbonate mold, a solid acid ghost mold, and a solid-state polyelectrolyte mold, are known according to the class of electrolyte with which a fuel cell is used. It is a fuel cell using functioning as a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell carrying out the water of the macromolecule resin film which has a proton exchange group in a molecule to saturation also in this as a proton conductivity electrolyte, and since it operates comparatively in the degree region of low temperature and generating efficiency is also excellent, it is observed in recent years.

[0004] Drawing 9 is drawing showing the configuration of the cell which is the base unit of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell.

[0005] As shown in drawing 9, a cell 1 consists of a solid-state poly membrane 2 which has ion conductivity, and the anode electrode 3 and the cathode electrode 4 arranged on both sides of this solid-state poly membrane 2. And the separator 5 by the side of the anode electrode which has the gas supply slot of gas impermeability which supplies reactant gas to the outside of each of these electrodes 3 and 4 at each electrodes 3 and 4, and the separator 6 by the side of a cathode electrode are arrangement ****.

[0006] As a solid-state poly membrane 2 which has ion conductivity, the perfluorocarbon sulfonic acid (Nafion R: U.S., Du Pont) which is the proton exchange film, for example is known. This solid-state poly membrane 2 has the exchange group of a hydrogen ion in the molecule, and while functioning as an ion conductivity electrolyte by carrying out saturation water, it has the function to separate the fuel 7 supplied from the anode electrode 3 side, and the oxidizer 8 supplied from the cathode electrode 4 side.

[0007] The anode electrode 3 arranged on both sides of the solid-state poly membrane 2 at one side is formed from catalyst bed 3a and porosity carbon plate 3b. Moreover, the cathode electrode 4 which counters with the anode electrode 3 and is arranged is formed from catalyst bed 4a and porosity carbon plate 4b.

[0008] The separator 5 by the side of an anode electrode is arranged in the both-sides side of the separator base material 9 and this separator base material 9, and consists of fuel-supply slots 10a and 10b which supply a fuel.

[0009] On the other hand, the separator 6 by the side of a cathode electrode is arranged on the side face of the separator base material 11 and this separator base material 11, is arranged at the field side which touches the cathode electrode 4, and consists of an oxidizer supply slot 12 which supplies an oxidizer, and this oxidizer supply slot 12 and the fuel-supply slot 10 arranged in the opposite side.

[0010] Below, the principle of this cell 1 is explained.

[0011] If a fuel 7 is supplied to the anode electrode 3 and an oxidizer 8 is supplied to the cathode electrode 4, respectively, electromotive force will arise according to the electrode 3 of the pair of a cell 1, and the electrochemical reaction between four. Usually, hydrogen is used as a fuel 7 and air is used as an oxidizer 8.

[0012] If hydrogen is supplied to the anode electrode 3, hydrogen will be dissociated into a hydrogen ion and an electron in anode catalyst bed 3a, and a hydrogen ion will pass along the solid-state poly membrane 2, and an electron will move to the cathode electrode 4 through an external circuit, respectively. On the other hand, the oxygen in the air supplied to the cathode electrode 4 generates a lifting and water for a cathode reaction with a hydrogen ion and an electron in catalyst bed 4a. At this time, the electron passing through an external circuit serves as a current, and can supply power. That is, the reaction shown below advances with the anode electrode 3 and the cathode electrode 4. In addition, the generated water is discharged out of a cell with a unconverted

gas. ,

[0013]

[Formula 1]

アノード反応 : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

カソード反応 : $2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

[0014] In such a cell 1, if the moisture content of the solid-state poly membrane 2 decreases, ion resistance will become high, mixing (crossover) with a fuel 7 and an oxidizing agent 8 occurs, and a generation of electrical energy by the cell becomes impossible. For this reason, as for the solid-state poly membrane 2, what is considered as saturation water is desirable.

[0015] Moreover, when the hydrogen ion separated with the anode electrode 3 by generation of electrical energy passes along the solid-state poly membrane 2 and moves to the cathode electrode 4, water also moves together. For this reason, in the anode electrode 3 side, the solid-state poly membrane 2 becomes a desiccation inclination. Moreover, if there are few steams contained in the fuel 7 or air supplied, the solid-state poly membrane 2 will become a desiccation inclination near [each] a reactant gas entry. For this reason, generally supplying the fuel 7 and oxidizer 8 which were humidified beforehand is performed.

[0016] By the way, less than [1V] and since the electromotive force of a cell 1 is low, through the separators 5 and 6 arranged on the vertical side face of a cell 1, it carries out the laminating of the cell 1 of dozens to hundreds of sheets, and usually constitutes the cell stack. And in order to control the temperature up of the cell stack accompanying a generation of electrical energy, the cooling plate is inserted in this cell stack for every several sheet and cell.

[0017] The separators 5 and 6 applied to a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell need to be impermeability to reactant gas or cooling water, in order to give the function to separate each cell 1, and in one side, in order for separators 5 and 6 to laminate a cell 1, to make it a cell stack and they to operate them as a cell, they need to be conductors electrically. Usually, although it operates from 70 degrees C to 90 degrees C by whenever [low-temperature] comparatively, the separators 5 and 6 inside this cell are under the severe environment which the potential difference accompanying electrochemical reaction produces at the same time a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell is exposed to the air containing the steam near the maximum vapor tension in the temperature from 70 degrees C to 90 degrees C. For this reason, it is necessary to choose the ingredient of corrosion resistance as separators 5 and 6. As a corrosion resisting material, although stainless steel etc. is generally used, when ingredients, such as stainless steel, are applied to separators 5 and 6, since a front face will oxidize and the passive state film will be formed, the resistance loss of a cell will become large, and generating efficiency will fall greatly.

[0018] The niobium which is the noble metals which have the outstanding corrosion resistance in the U.S. of the 1970s as a separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell developed for space shuttles once was used. However, the ingredient of a noble-metals system had and carried out the fault of being heavy while it was very expensive. Then, the ballade company of Canada is using a carbon plate as a separator, and is planning lightweight-izing and cost reduction of a cell stack as carried by U.S. Pat. No. 5521018.

[0019] Drawing 10 is drawing showing the cell stack of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which used the carbon plate.

[0020] As shown in drawing 10, the cell stack 13 is the structure which arranged two or more cells 1 in the outer frame 14. And this cell stack 13 consists of the cell section 15 which generates electricity by making reactant gas react greatly, and the humidification section 16 for humidifying reactant gas.

[0021] Drawing 11 is the schematic drawing showing the configuration of the cell 1 in the cell section 15 of drawing 10.

[0022] On both sides of the solid-state poly membrane 2 which has ion conductivity, the anode electrode 3 and the cathode electrode 4 are arranged, the separator 17 for cooling is formed in the outside of the anode electrode 3, the separator 5 by the side of an anode electrode prepares outside at the pan of this separator 17 for cooling, and the cell 1 arranged at the cell section 15 as shown in drawing 11 is ****. Moreover, the separator 6 by the side of a cathode electrode is installed in the outside of the cathode electrode 4.

[0023] The separator 17 for cooling makes cooling water absorb the heat of reaction produced with a reaction, and it is installed in order to prevent heating of the cell section 15.

[0024] Drawing 12 is the top view showing the separator 6 installed in the cathode electrode side.

[0025] As shown in drawing 12, the air induction inlet 18 where a separator 6 consists of a carbon plate and which uses the square separator base material 11 as a foundation mostly, and introduces air and fuel gas into a corner of this separator base material 11, and the fuel gas inlet 19 are formed. And these inlets 18 and 19, the air exhaust port 20 which discharges air and fuel gas to the side which counters, and the fuel gas exhaust port 21 are formed. Moreover, the cooling water inlet 22 and the cooling water exhaust port 23 are formed in the other corners of the separator base material 11. And on this separator base material 11, in order to lead air to a

reaction side, the Serpentine-like air slot 24 was formed, and this air slot 24 is connected with the air induction inlet 18 and the air exhaust port 20.

[0026] The air slot 24 is produced by performing press working of sheet metal to the separator base material 11 which is a comparatively soft carbon plate. In addition, although not illustrated here, it has the structure as the separator 6 by the side of a cathode electrode where the separator 5 and the separator 17 for cooling by the side of an anode electrode are also the same.

[0027] Although it is almost the same as the configuration of the cell section 15, unlike reactant gas touching through the solid-state poly membrane 2, the configuration of the humidification section 16 shown in drawing 10 is humidified in the cell section 15, when the air or fuel gas which is reactant gas touches cooling water through the film for steam transparency.

[0028]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, even if it was the separators 5 and 6 which were mentioned above, it had the limitation to still make thickness of separators 5 and 6 thin.

[0029] In order to maintain [1st] the reinforcement as separators 5 and 6 as this reason in the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which used the carbon plate as separators 5 and 6, it is mentioned that a certain fixed thickness is required. Moreover, the carbon plate was essentially a porous body, and since it was necessary to prevent transparency of the gas between separators, and transparency of water to the 2nd, for making thickness of separators 5 and 6 thin, in it, it had the limitation. Also in U.S. Pat. No. 5521018 mentioned above, the thickness of a separator is 1.6mm and fixed thickness was demanded.

[0030] In order to miniaturize the cell stack 13, it was most important to make thickness of a cell thin, but since a limitation was to make it thin when a carbon plate is applied to a separator in this way, it had the problem that miniaturization was difficult.

[0031] Moreover, since a carbon ingredient had expensive itself, it had the problem that low-cost-izing was difficult.

[0032] Furthermore, as compared with metals, such as aluminum and copper, thermal conductivity needs to insert the cooling plate with which cooling water flows between each cell since it is bad, and, as for a carbon plate, needs to cool a cell. Therefore, it had the problem that a cell stack became large further. Moreover, it had problems, like air-cooling-izing is difficult.

[0033] On the other hand, without using a carbon plate as a separator ingredient, when a metal was used as a separator ingredient, the corrosion by the potential difference peculiar to the inside of a saturated steam ambient atmosphere or a fuel cell occurred, and it had the problem that the engine performance of a cell fell.

[0034] This invention is made in order to solve these problems, it raises the corrosion resistance of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell, and aims at offering the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which attained miniaturization and lightweight-ization.

[0035] Moreover, it aims at offering the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell of having attained low cost-ization, by reusing the separator of the obtained solid-state polyelectrolyte mold fuel cell.

[0036]

[Means for Solving the Problem] Invention according to claim 1 is a cell stack constituted by carrying out the laminating of two or more cells which consist of solid-state polyelectrolyte film, and the anode electrode and cathode electrode which are arranged to both sides of this solid-state polyelectrolyte film. In the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which is inserted between said cells and used within this cell stack said separator It consists of a separator base material and a coating layer covered on this separator base material, and said coating layer is characterized by having the multilayer structure which consists of more than two-layer [of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, or the peeling resistance layers].

[0037] A low electrical-and-electric-equipment resistance layer prevents the fall of the electric resistance at the time of contact, and a corrosion-resistant layer prevents the corrosion of a separator base material, and a peeling resistance layer has the work which heightens the adhesion force and prevents exfoliation of a coat.

[0038] As mentioned above, the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell is in the severe condition that it is exposed to the saturated steam from 70 degrees C to 90 degrees C, and there is the potential difference peculiar to a fuel cell. For this reason, by making a coating layer into the multilayer structure which consists of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, or a peeling resistance layer like this invention, the function required of a separator is shared in each coating layer, and the engine performance of a separator can fully be pulled out. The sag by resistance of a cell can be prevented by reducing the electric contact resistance of a separator important as cell engine performance especially.

[0039] Moreover, according to this invention, the continuation pore penetrated to the interface with the base material of the coating layer produced at the time of manufacture of a separator can be intercepted. For this reason, the corrosion by reactant gas with hydrogen, oxygen, etc. which generate the air which is an oxidizer

about a fuel at an anode electrode by supplying a cathode electrode, or corrosion in a saturated steam ambient atmosphere can be prevented.

[0040] Furthermore, since the peeling resistance layer was prepared, while being able to improve the adhesion of a coat and preventing the coat exfoliation at the time of coat formation, there are no defects, such as pore, and a reliable coat can be formed. Therefore, according to this invention, the output stabilized more over the long time can be obtained.

[0041] Invention according to claim 2 is characterized by the ingredient of a separator base material being any one kind or its composite material in stainless steel, copper and a copper alloy, aluminum and an aluminum containing alloy, titanium, and a titanium alloy in the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 1.

[0042] According to this invention, since the ingredient of a separator base material is excellent in reinforcement and ductility, compared with carbon, board thickness can be made thin, and miniaturization and lightweight-izing of a fuel cell can be attained. Moreover, since it excels in high temperature conductivity, it becomes possible to transmit efficiently the heat generated at the time of starting, operation, and a halt to the cooling medium in a manifold, and the cooling engine performance improves. Furthermore, since electric resistance is low, the electric contact resistance of a separator important as cell engine performance can be reduced, and the sag by resistance of a cell can be lost.

[0043] Invention according to claim 3 is characterized by having prepared the corrosion-resistant layer in the lower layer of said low electrical-and-electric-equipment resistance layer, and preparing a peeling resistance layer for a low electrical-and-electric-equipment resistance layer in the lower layer of said low electrical-and-electric-equipment resistance layer or said corrosion-resistant layer at the outermost layer of a coating layer in the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 1.

[0044] According to this invention, in a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, the electric contact resistance of a separator important as cell engine performance can be reduced, the sag by resistance of a cell can be prevented, and the engine performance and dependability can be improved. Moreover, corrosion factors which transmit and advance the pore at the time of existing in a low electrical-and-electric-equipment resistance layer in the corrosion-resistant layer which there is no pore and forms a precise and uniform coat, such as oxygen and a corrosion product, can be intercepted by having prepared the corrosion-resistant layer in the lower layer of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer. For this reason, the exfoliation of a coat and the degradation of a separator base material by corrosion can be prevented. Furthermore, it can improve and the adhesion of the coat which run short in a low electrical-and-electric-equipment resistance layer or a corrosion-resistant layer by having prepared the peeling resistance layer in the lower layer of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer or a corrosion-resistant layer is accumulated, while preventing the coat exfoliation produced at the time of coat formation and use, there are no defects, such as pore, and a reliable low electrical-and-electric-equipment resistance layer and a corrosion-resistant layer can be formed.

[0045] Invention according to claim 4 is set to the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 3. The ingredient of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, and a peeling resistance layer nickel, Fe, Co, B, Pb, Cr, Cu, Ti, Bi with low contact resistance. It is characterized by being any one kind or two kinds or more of composite material of Sn, W, P, Mo, Ag, Pt, Au, TiC, NbC, TiCN, TiN, CrN, TiB₂ and ZrB₂, Fe₂B, and Si₃N₄.

[0046] Since it excels in compatibility with a separator base material, while according to this invention being able to aim at improvement for the adhesion of a coat and preventing the coat exfoliation at the time of coat formation, a coat with high dependability without defects, such as pore, can be formed.

[0047] The manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 5 is characterized by forming the coating layer which consists of more than two-layer [of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, or the peeling resistance layers] on a separator base material using any one sort or these two sorts or more of compound processes of physical vapor deposition, chemical vapor deposition, a nitride approach, a boride approach, a carbonizing method, electroplating, or a spraying process.

[0048] According to this invention, a defect can form precisely the ingredient which could form thinly the low ingredient of electric resistance and contact resistance in homogeneity, and was excellent in corrosion resistance few. Furthermore, the ingredient excellent in adhesion and ductility can be formed thinly uniformly and precisely.

[0049] In the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 5, in case invention according to claim 6 forms a coating layer using electroplating, it is characterized by making [the thickness of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer] thickness of 0.1 microns or more and a peeling resistance layer into 0.1 microns or more for the thickness of 0.02 microns or more and a corrosion-resistant layer.

[0050] In the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to

claim, 5, in case invention according to claim 7 forms a coating layer using physical vapor deposition, it is characterized by making [the thickness of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer] thickness of 1.0 microns or more and a peeling resistance layer into 1.0 microns or more for the thickness of 1.0 microns or more and a corrosion-resistant layer.

[0051] According to invention claim 6 and given in seven, in a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, there is no fall of the electric resistance at the time of contact on the front face of a coat, the electric contact resistance of a separator important as cell engine performance can be reduced, and sag by resistance of a cell can be made into the minimum. Moreover, in a corrosion-resistant layer, corrosion factors which transmit and advance the pore which exists in a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, such as oxygen and a corrosion product, can be intercepted to the minimum. For this reason, the exfoliation of a coat and the degradation of a separator base material by corrosion can be prevented. Furthermore, in a peeling resistance layer, while being able to improve, accumulating the adhesion of the coat which run short in a low electrical-and-electric-equipment resistance layer or a corrosion-resistant layer and preventing coat exfoliation of the low electrical-and-electric-equipment resistance layer at the time of coat formation or a corrosion-resistant layer to the minimum, there are no defects, such as pore, and a reliable low electrical-and-electric-equipment resistance layer and a corrosion-resistant layer can be formed.

[0052] the crystal orientation in the coating layer which invention according to claim 8 becomes from a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, and a peeling resistance layer in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 7 -- Miller indices (200) -- or (002) is characterized by carrying out orientation to bearing.

[0053] According to this invention, it excels in a mechanical strength and the peeling resistance in harsh environments, such as corrosion by 70 to 90 degrees C prolonged saturated steam and corrosion by the potential difference peculiar to a fuel cell, and corrosion resistance can be acquired.

[0054] Invention according to claim 9 is characterized by setting to the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 6 or 8, and making the porosity in a coating layer into 5x100% or less at the rate of defective area.

[0055] According to this invention, corrosion factors which transmit and advance pore, such as oxygen and a corrosion product, can be intercepted to the minimum, the amount of the metal ion eluted in a cooling medium or saturated steam can be reduced, and electric short-circuit with cathode and an anode plate can be prevented. Moreover, the peeling resistance in harsh environments, such as corrosion by 70 to 90 degrees C prolonged saturated steam and corrosion by the potential difference peculiar to a fuel cell, and corrosion resistance can be improved.

[0056] Invention according to claim 10 is characterized by using the alloy ingredient which a metallic material lower than the electric resistance of said separator base material, a ceramic ingredient, a cermet ingredient, or these compounded as an ingredient of the coating layer formed on a separator base material in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 5.

[0057] According to this invention, the electric contact resistance of a separator important as cell engine performance can be reduced, and sag by resistance of a cell can be made into the minimum.

[0058] In the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 5, after invention according to claim 11 removes electrically, mechanically, or chemically the passive state coat or oxide which exists on a separator base material, it is characterized by forming a coating layer on said separator base material.

[0059] While according to this invention being able to raise the adhesion of a separator base material and a coat and preventing the coat exfoliation at the time of coat formation to the minimum by coating after removing the passive state coat or oxide which exists on a separator base material, there are no defects, such as pore, and a reliable coat can be formed. Moreover, the manufacturing cost of a separator can be reduced, carrying out minimum maintenance of the ingredient deposit efficiency at the time of coat formation.

[0060] The manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 12 is characterized by removing said coating layer electrically, mechanically, or chemically, carrying out individual recovery of said coating layer and said separator base material, and reusing them on a separator base material, using the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell which covered the coating layer which consists of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, or a peeling resistance layer.

[0061] Invention according to claim 13 is characterized by carrying out the reuse of the separator base material ingredient which ground and dissolved and was able to obtain the collected separator base material electrically, mechanically, or chemically in the manufacture approach of the separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 12.

[0062] While preventing an exhaustion of a resource by carrying out individual recovery of a coating layer and the separator base material, and processing and carrying out a reuse according to invention claim 12 and given in 13, reduction of the manufacturing cost of a separator can be aimed at and a low price solid-state

polyelectrolyte mold fuel cell can be obtained.

[0063] The separator of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell according to claim 14 is obtained by either to claims 5–13 by the manufacture approach of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell a publication.

[0064]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the separator and its manufacture approach of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell concerning this invention are explained using drawing 1 – drawing 9 , and Table 1 – 4.

[0065] In the 1st operation gestalt (drawing 1 , drawing 2) book operation gestalt, the coating layer was covered on the separator base material, and the separator was produced. In addition, the Serpentine-like air slot is formed on the separator base material, and the air induction inlet, the air exhaust port, etc. are formed. Moreover, a coating layer consists of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, and a peeling resistance layer.

[0066] As an ingredient of a separator base material, any one sort of stainless steel, copper and a copper alloy, aluminum and an aluminum containing alloy, titanium, and the titanium alloy or its composite was used.

[0067] The passive state coat or oxide which exists on a separator base material was removed electrically, mechanically, or chemically, and the peeling resistance layer was first covered on the separator base material. Next, the low electrical-and-electric-equipment resistance layer was covered in the corrosion-resistant layer and the outermost layer.

[0068] As an ingredient of a low electric resistance layer, in 1000microomegacm² and the EQC which are the electric resistance of the carbon ingredient of use conventionally nickel, Fe, Co, B, Pb, Cr which have electric resistance lower than it, What compounded any one kind or two kinds or more of ingredients of Cu, Ti, Bi, Sn, W, P, Mo, Ag, Pt, Au, TiC, NbC, TiCN, TiN, CrN, TiB₂ and ZrB₂, Fe₂B, and Si₃N₄ was used.

[0069] Moreover, as a corrosion-resistant layer and a peeling resistance layer, the same ingredient as a low electrical-and-electric-equipment resistance layer was chosen from a viewpoint of porosity, adhesion, ductility, or coating workability, and one kind excellent in compatibility or two kinds or more of compounded ingredients were used.

[0070] As these coating approaches, any one sort or those two sorts or more of compound processes of the physical vapor deposition in which thin film formation is possible, chemical vapor deposition, a nitride approach, a boride approach, a carbonizing method, electroplating, and a spraying process are used. In addition, since the ingredient which can be coated with each coating approach, and the coating ingredient which is not so exist in the coating ingredient used for a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, and a peeling resistance layer, it is good for it to choose the optimal coating approach with the actually applied ingredient.

[0071] For example, any one sort or those two sorts or more of compound processes of vacuum evaporation technique, the ion plating method, the sputtering method, and the ion beam mixing method are used as physical vapor deposition. As chemical vapor deposition, any one sort or those two sorts or more of compound processes of a heat CVD method, a plasma-CVD method, and a laser CVD method are used. As a nitride approach, any one sort or those two sorts or more of compound processes, gas nitriding and a molten salt bath method, are used. A molten salt bath method is used as a boride approach. As a carbonizing method, any one sort or those two sorts or more of compound processes, the carbon applying method (a carbon ingredient is applied with the brush, and after forming a coat, it is heat-treated), or a carbon spray method (a carbon ingredient is mixed with a binder in the shape of liquid, and it heat-treats after a spray), are used. As electroplating, any one sort or those two sorts or more of compound processes of a displacement plating method, electroplating, an electroless plating method, hot dipping, and an anodic oxidation method are used. As a spraying process, any one sort or those two sorts or more of compound processes of an oxy-fuel-spraying method, an arc spraying method, a plasma metal spray method, and a high-speed gas flame metal spray are used.

[0072] The mimetic diagram of the longitudinal section of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell obtained by such approach is shown in drawing 1 .

[0073] the separator base material 31 top with which a separator 30 consists of metaled sheet metal as shown in drawing 1 -- the peeling resistance layer 32, the corrosion-resistant layer 33, and the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 -- the coating layer [from] 35 is covered and constituted.

[0074] Moreover, when the ingredient used for the coating layer 35 of the peeling resistance layer 32 and the corrosion-resistant layer 33 or the corrosion-resistant layer 33, and the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 has both of the functions with it, the coating layer 35 of either the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34, the corrosion-resistant layer 33 or the peeling resistance layer 32 can be mixed, and a number of layers can be reduced. This is shown in drawing 2 .

[0075] As shown in drawing 2 , on the separator base material 31 which consists of metaled sheet metal, the coating layer 35 is covered and a separator 30 is constituted. And this coating layer 35 consists of the peeling resistance and the corrosion-resistant layer 36 which used the peeling resistance layer 32 and the corrosion-

resistant layer 33 as the same layer, and a low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 which covers this layer 36.

[0076] Moreover, the function to separate each cell is given to the separator 30, and in order to carry out the laminating of the cell through the separator 30 of dozens of sheets to hundreds of sheets and to use it as a fuel cell, it is necessary to form a coating ingredient with low electric resistance as an outermost layer of the coating layer which the layer and separator 30 with which a separator 30 and a cathode electrode contact, and an anode electrode contact. As shown in drawing 1 and drawing 2, in order to make low contact resistance of a separator 30 and each electrode, it is good to coat the outermost layer of a separator 30 with the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34.

[0077] The coating layer 35 was actually formed on the separator base material 31 using electroplating and physical vapor deposition below.

[0078] Electroplating was used in example 1 this example.

[0079] The multilayer coating tip layer 35 was covered on the separator base material 31 using electroplating.

[0080] As an ingredient of the coating layer 35, the alloy of Au or Au has been arranged in the alloy of nickel or nickel, and the outermost layer on the separator base material 31.

[0081] moreover, the separator base material 31 top -- the alloy of Au or Au has been arranged [the alloy of nickel or nickel] for the alloy of Cr or Cr in the alloy of nickel or nickel, and the outermost layer on it on it.

[0082] According to this example, in Au layer on the front face of a coat, the fall of the electric resistance at the time of contact is prevented, by the lower layer nickel layer, while heightening the adhesion force of Au layer and preventing exfoliation of a coat, corrosion factors, such as oxygen which transmits and advances the pore which exists in Au layer, or a corrosion product, can be intercepted, and exfoliation of the coat by corrosion can be prevented. Furthermore, in the lower layer Cr layer, since the passive state coat of a base material is destroyed for corrosion factors which transmit and advance the pore which exists in Au layer and its lower layer nickel layer, such as oxygen and a corrosion product, by Cr oxide layer and nickel layer is formed, the adhesion force with the separator base material 31 is heightened, and exfoliation of a coat can be prevented.

[0083] Physical vapor deposition was used in example 2 this example.

[0084] The multilayer coating tip layer 35 was covered on the separator base material 31 using physical vapor deposition.

[0085] As an ingredient of the coating layer 35, the alloy of TiN or TiN has been arranged in the alloy of Cr or Cr, and the outermost layer on the separator base material 31.

[0086] moreover, the separator base material 31 top -- the alloy of Cr or Cr -- a it top -- the alloy of TiN or TiN -- and the alloy of TiN or TiN has been further arranged in the alloy of Cr or Cr, and the outermost layer on this layer.

[0087] While according to this example preventing the fall of the electric resistance at the time of contact in the TiN layer on the front face of a coat, heightening the adhesion force of a TiN layer in the lower layer Cr layer and preventing exfoliation of a coat, it becomes Cr oxide, corrosion factors which transmit and advance the pore which exists in a TiN layer, such as oxygen and a corrosion product, are intercepted, and exfoliation of the coat by corrosion can be prevented. Furthermore, in the lower layer TiN layer, corrosion factors which transmit and advance the pore which exists in Cr layer, such as oxygen and a corrosion product, are intercepted, and exfoliation of the coat by corrosion resistance or corrosion is prevented. In the lower layer Cr layer, while heightening the adhesion force of a TiN layer and preventing exfoliation of a coat, it becomes Cr oxide, corrosion factors which transmit and advance the pore which exists in a TiN layer, such as oxygen and a corrosion product, are intercepted, and exfoliation of the coat by corrosion is prevented.

[0088] Therefore, according to this operation gestalt, with the separator 30 of a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell, since the front face of the separator base material 31 was coated with the metallic material lower than the electric resistance, the ceramic ingredient, the cermet ingredients, or those alloy ingredients that were compounded of the separator base material 31, the electric contact resistance of the separator 30 important as cell engine performance can be reduced, and the sag by resistance of a cell can be stopped to the minimum.

[0089] Moreover, according to the coating approach of this operation gestalt, thin film formation is possible and a defect can form precisely the ingredient which it not only can form thinly the low ingredient of electric resistance and contact resistance in homogeneity, but was excellent in corrosion resistance few. For this reason, it is thin and the ingredient excellent in adhesion and ductility can be formed uniformly and precisely. In addition, by removing electrically, mechanically, or chemically the passive state coat or oxide which exists on the separator base material 31, while being able to raise adhesion with separator base material 31 coat and preventing the coat exfoliation at the time of coat formation to the minimum, there are no defects, such as pore, and a reliable coat can be formed. Moreover, the manufacturing cost of a separator can be reduced, carrying out minimum maintenance of the ingredient deposit efficiency at the time of coat formation.

[0090] Furthermore, according to this operation gestalt, by using a metallic material as an ingredient of the separator base material 31, since it excels in reinforcement and ductility, compared with carbon, board thickness can be made thin, and miniaturization and lightweight-izing of a fuel cell can be attained. By using a metal

separator, it is possible to use board thickness as sheet metal 1.0mm or less, and it can actually be made one fifth of thickness compared with the former. Moreover, since a metallic material is excellent in thermal conductivity, it becomes possible [transmitting efficiently the heat generated at the time of starting operation, and a halt to the cooling medium in a manifold], and its cooling engine performance improves.

[0091] Thus, since the good separator ingredient of heat conduction is used for the separator and a separator 31 can be used as a radiation fin of air cooling, air cooling becomes possible. If air cooling is adopted, while cooling water will become unnecessary, piping, a pump, etc. for a cooling water flow will become unnecessary and a system will be simplified, the cell stack from which the cooling water manifold hole inside a cell becomes unnecessary, and serves as a compact system can be obtained. Moreover, since cooling water is not used, there are no worries about freezing also in a cold district where an environmental condition becomes 0 degree C or less, and a reliable cell stack becomes possible. Furthermore, since the seal nature of gas is good compared with the carbon of porosity material, a metal separator can be made into a thinner separator and can miniaturize a cell stack.

[0092] Moreover, by the cell stack in this operation gestalt, although the case where cooling water is used for humidification of a unconverted gas was common, since there is no cooling water, this cannot be used with air cooling. However, since it has the self-humidification section, it is not necessary to newly install the source for humidification, a tank, a pump, etc. become unnecessary, and it becomes miniaturizable [a cell stack].

[0093] In the 2nd operation gestalt (drawing 3 – drawing 4 ; Table 1 – 3) book operation gestalt, thickness with optimal low electrical-and-electric-equipment resistance layer by electroplating or physical vapor deposition, corrosion-resistant layer, and peeling resistance layer was determined.

[0094] In example 1 (drawing 3 ; Table 1) this example, by electroplating, the low electrical-and-electric-equipment resistance layer, the corrosion-resistant layer, and the peeling resistance layer were formed on the SUS316L base material, the corrosion test was performed using the separator of test piece No.1–No.64, and the thickness of optimal each class was determined.

[0095] Drawing 3 is drawing of longitudinal section on which a part of separator which covered the coating layer was typically drawn by electroplating.

[0096] As shown in drawing 3 , as for a separator 30, the coating layer 35 is covered on the separator base material 31. And the coating layer 35 consists of a peeling resistance layer 32 which used nickel, a corrosion-resistant layer 33 using Cr, and a low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 which used Au.

[0097] Test piece No.1–No.64 changed Au layer which is the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 with 0.01–0.04, as shown in Table 1. Moreover, Cr layer which is the corrosion-resistant layer 33 was changed with 0.05–0.2 microns, and nickel layer which is the peeling resistance layer 32 was further changed with 0.05–0.2 microns.

[0098]

[Table 1]

試験片No.	低電気抵抗層 膜厚 (μm)	腐食 有無	耐食性層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐剥離性層 膜厚(μm)	腐食 有無	試験片No.	低電気抵抗層 膜厚 (μm)	腐食 有無	耐食性層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐剥離性層 膜厚(μm)	腐食 有無
1	0.01	有	0.05	有	0.05	有	33	0.03	無	0.05	無	0.05	無
2	0.01	有	0.05	有	0.10	無	34	0.03	無	0.05	無	0.10	無
3	0.01	有	0.05	有	0.15	無	35	0.03	無	0.05	無	0.15	無
4	0.01	有	0.05	有	0.20	無	36	0.03	無	0.05	無	0.20	無
5	0.01	有	0.10	有	0.05	有	37	0.03	無	0.10	無	0.05	無
6	0.01	有	0.10	無	0.10	無	38	0.03	無	0.10	無	0.10	無
7	0.01	有	0.10	無	0.15	無	39	0.03	無	0.10	無	0.15	無
8	0.01	有	0.10	無	0.20	無	40	0.03	無	0.10	無	0.20	無
9	0.01	有	0.15	無	0.05	無	41	0.03	無	0.15	無	0.05	無
10	0.01	有	0.15	無	0.10	無	42	0.03	無	0.15	無	0.10	無
11	0.01	有	0.15	無	0.15	無	43	0.03	無	0.15	無	0.15	無
12	0.01	有	0.15	無	0.20	無	44	0.03	無	0.15	無	0.20	無
13	0.01	有	0.20	無	0.05	無	45	0.03	無	0.20	無	0.05	無
14	0.01	有	0.20	無	0.10	無	46	0.03	無	0.20	無	0.10	無
15	0.01	有	0.20	無	0.15	無	47	0.03	無	0.20	無	0.15	無
16	0.01	有	0.20	無	0.20	無	48	0.03	無	0.20	無	0.20	無
17	0.02	無	0.05	無	0.05	無	49	0.04	無	0.05	無	0.05	無
18	0.02	無	0.05	無	0.10	無	50	0.04	無	0.05	無	0.10	無
19	0.02	無	0.05	無	0.15	無	51	0.04	無	0.05	無	0.15	無
20	0.02	無	0.05	無	0.20	無	52	0.04	無	0.05	無	0.20	無
21	0.02	無	0.10	無	0.05	無	53	0.04	無	0.10	無	0.05	無
22	0.02	無	0.10	無	0.10	無	54	0.04	無	0.10	無	0.10	無
23	0.02	無	0.10	無	0.15	無	55	0.04	無	0.10	無	0.15	無
24	0.02	無	0.10	無	0.20	無	56	0.04	無	0.10	無	0.20	無
25	0.02	無	0.15	無	0.05	無	57	0.04	無	0.15	無	0.05	無
26	0.02	無	0.15	無	0.10	無	58	0.04	無	0.15	無	0.10	無
27	0.02	無	0.15	無	0.15	無	59	0.04	無	0.15	無	0.15	無
28	0.02	無	0.15	無	0.20	無	60	0.04	無	0.15	無	0.20	無
29	0.02	無	0.20	無	0.05	無	61	0.04	無	0.20	無	0.05	無
30	0.02	無	0.20	無	0.10	無	62	0.04	無	0.20	無	0.10	無
31	0.02	無	0.20	無	0.15	無	63	0.04	無	0.20	無	0.15	無
32	0.02	無	0.20	無	0.20	無	64	0.04	無	0.20	無	0.20	無

[0099] And the anode electrode was formed with the anode catalyst bed and the anode separator, and the

cathode electrode was formed with the cathode catalyst bed and the cathode separator. The hydrogen which supplied hydrogen to the anode electrode, supplied air to the cathode electrode, respectively, and was supplied with the anode electrode was dissociated into the hydrogen ion and the electron by the anode catalyst bed using these electrodes, the hydrogen ion passed along the solid-state poly membrane, and the electron was moved to the cathode electrode through the external circuit, respectively. The oxygen, hydrogen ion, and electron in the air supplied with the cathode electrode react by the cathode catalyst bed, water is made to generate, and at this time, the electron passing through an external circuit became a current, and generated power.

[0100] As corrosion test conditions, the generation-of-electrical-energy electrical potential difference was made into 0.6V, and test time 200 hours, and the corrosion generating condition of the outermost surface coat of a separator was searched for. The result is shown in Table 1.

[0101] As shown in Table 1, it is the case where thickness of 0.1 microns or more and the peeling resistance layer 32 is made into 0.1 microns or more for the thickness of 0.02 microns or more and the corrosion-resistant layer 33, and, as for corrosion having not occurred in an outermost surface coat in a corrosion test, corrosion had generated the thickness of the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 in the outermost surface coat in other thickness.

[0102] In example 2 ([drawing 4](#) ; Table 2) this example, by the arc discharge type ion plating method which is physical vapor deposition, the low electrical-and-electric-equipment resistance layer, the corrosion-resistant layer, and the peeling resistance layer were formed on the SUS316L base material, the corrosion test was performed using the separator of test piece No.1-No.64, and the thickness of optimal each class was determined.

[0103] [Drawing 4](#) is drawing of longitudinal section on which a part of separator which covered the coating layer was typically drawn with physical vapor deposition.

[0104] As shown in [drawing 4](#) , as for a separator 30, the coating layer 35 is covered on the separator base material 31. And the coating layer 35 consists of a peeling resistance layer 32 which used nickel, a corrosion-resistant layer 33 using Cr, and a low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 which used TiN.

[0105] Test piece No.1-No.64 changed nickel layer which are the TiN layer which is the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34, Cr layer which is the corrosion-resistant layer 33, and the peeling resistance layer 32 with 0.05-0.2 microns, respectively, as shown in Table 2.

[0106]

[Table 2]

試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐食性層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐剥離性層 膜厚(μm)	腐食 有無	試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐食性層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐剥離性層 膜厚(μm)	腐食 有無
1	0.5	有	0.5	有	0.5	有	33	1.5	無	0.5	無	0.5	無
2	0.5	有	0.5	有	1.0	無	34	1.5	無	0.5	無	1.1	無
3	0.5	有	0.5	有	1.5	無	35	1.5	無	0.5	無	1.5	無
4	0.5	有	0.5	有	2.0	無	36	1.5	無	0.5	無	2.0	無
5	0.5	有	1.0	無	0.5	無	37	1.5	無	1.0	無	0.5	無
6	0.5	有	1.0	無	1.0	無	38	1.5	無	1.0	無	1.0	無
7	0.5	有	1.0	無	1.5	無	39	1.5	無	1.0	無	1.5	無
8	0.5	有	1.0	無	2.5	無	40	1.5	無	1.0	無	2.0	無
9	0.5	有	1.5	無	0.5	無	41	1.5	無	1.5	無	0.5	無
10	0.5	有	1.5	無	1.0	無	42	1.5	無	1.5	無	1.0	無
11	0.5	有	1.5	無	1.5	無	43	1.5	無	1.5	無	1.5	無
12	0.5	有	1.5	無	2.0	無	44	1.5	無	1.5	無	2.0	無
13	0.5	有	2.0	無	0.5	無	45	1.5	無	2.0	無	0.5	無
14	0.5	有	2.0	無	1.0	無	46	1.5	無	2.0	無	1.0	無
15	0.5	有	2.0	無	1.5	無	47	1.5	無	2.0	無	1.5	無
16	0.5	有	2.0	無	2.0	無	48	1.5	無	2.0	無	2.0	無
17	1.0	無	0.5	無	0.5	無	49	2.0	無	0.5	無	0.5	無
18	1.0	無	0.5	無	1.0	無	50	2.0	無	0.5	無	1.0	無
19	1.0	無	0.5	無	1.5	無	51	2.0	無	0.5	無	1.5	無
20	1.0	無	0.5	無	2.0	無	52	2.0	無	0.5	無	2.0	無
21	1.0	無	1.0	無	0.5	無	53	2.0	無	1.0	無	0.5	無
22	1.0	無	1.0	無	1.0	無	54	2.0	無	1.0	無	1.0	無
23	1.0	無	1.0	無	1.5	無	55	2.0	無	1.0	無	1.5	無
24	1.0	無	1.0	無	2.0	無	56	2.0	無	1.0	無	2.0	無
25	1.0	無	1.5	無	0.5	無	57	2.0	無	1.5	無	0.5	無
26	1.0	無	1.5	無	1.0	無	58	2.0	無	1.5	無	1.0	無
27	1.0	無	1.5	無	1.5	無	59	2.0	無	1.5	無	1.5	無
28	1.0	無	1.5	無	2.0	無	60	2.0	無	1.5	無	2.0	無
29	1.0	無	2.0	無	0.5	無	61	2.0	無	2.0	無	0.5	無
30	1.0	無	2.0	無	1.0	無	62	2.0	無	2.0	無	1.0	無
31	1.0	無	2.0	無	1.5	無	63	2.0	無	2.0	無	1.5	無
32	1.0	無	2.0	無	2.0	無	64	2.0	無	2.0	無	2.0	無

[0107] The corrosion test was performed using test piece No.1-No.64 shown in Table 2. In addition, corrosion test conditions are the same as an example 1. This result is shown in Table 2.

[0108] As shown in Table 2, it is the case where thickness of 1.0 microns and the peeling resistance layer 32 is made into 1.0 microns for the thickness of 1.0 microns and the corrosion-resistant layer 33, and, as for corrosion having not occurred in an outermost surface coat in a corrosion test, corrosion generated the thickness of the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 in the outermost surface coat in other thickness.

[0109] Next, X-ray analysis was performed about the coating layer 35 of the separator obtained in the example 2.

[0110] Table 3 is a table showing the crystal orientation of the coating layer 35 formed by physical vapor deposition.

[0111]

[Table 3]

試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)	腐食 有無	結晶配向	耐食性層 膜厚(μm)	腐食 有無	結晶配向	耐剝離性層 膜厚(μm)	腐食 有無	結晶配向
1	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	0.5	有	(111), (002)
2	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	1.0	無	(200), (002)
3	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	1.5	無	(200), (002)
4	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	2.0	無	(200), (002)
5	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
6	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
7	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
8	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	2.5	無	(200), (002)
9	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
10	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
11	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
12	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
13	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
14	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
15	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
16	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
17	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
18	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
19	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
20	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
21	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
22	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
23	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
24	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
25	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
26	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
27	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
28	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
29	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
30	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
31	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
32	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)

[0112] the crystal orientation of the coat which was excellent in corrosion resistance as shown in Table 3 -- most -- Miller indices (200) -- orientation of or (002) was carried out to bearing.

[0113] On the other hand, most of the crystal orientation side of the corroded coat was Miller indices (111) or (200) (002) the intermingled crystal orientation side.

[0114] According to this operation gestalt, the thickness of the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 by electroplating 0.02 microns or more, Thickness of 0.1 microns or more and the peeling resistance layer 32 is made into 0.1 microns or more for the thickness of the corrosion-resistant layer 33. The thickness of the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 by physical vapor deposition moreover, by making thickness of 1.0 microns or more and the peeling resistance layer 32 into 1.0 microns or more for the thickness of 1.0 microns or more and the corrosion-resistant layer 33 While reducing the electric contact resistance of a separator important as cell engine performance and making sag by resistance of a cell into the minimum, corrosion factors which transmit and advance the pore which exists in the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34, such as oxygen and a corrosion product, can be intercepted to the minimum. Furthermore, since the exfoliation of a coat and the degradation of the separator base material 31 by corrosion can be prevented, the reliable coating layer 35 can be formed.

[0115] moreover, the crystal orientation of the coating layer 35 -- Miller indices (200) -- or (002) can acquire the peeling resistance in harsh environments, such as prolonged corrosion and corrosion by the potential difference peculiar to a fuel cell, and corrosion resistance by carrying out orientation to bearing. Furthermore, while reducing electric contact resistance by carrying out a crystal orientation side in the same direction, the current density in a coat becomes uniform and sag by resistance of a cell can be made into the minimum.

[0116] In the 3rd operation gestalt (drawing 5 - drawing 6 ; Table 4) book operation gestalt, it explains having specified the rate of defective area of a coating layer as 5x100% or less.

[0117] In this operation gestalt, the separator in which 1 micron of coating layers was formed on the SUS316L base material was used with physical vapor deposition. Some drawings of longitudinal section of this separator are typically shown in drawing 5 .

[0118] As shown in drawing 5 , the coating layer 35 is covered on the separator base material 31 with which a separator 30 consists of SUS316L, and this coating layer 35 consists of a peeling resistance layer 32 which used nickel, a corrosion-resistant layer 33 using Cr, and a low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 which used TiN.

[0119] And the porosity of the coating layer 35 was changed and it considered as the test piece 1 – the test piece 10. Porosity [in / here / the coating layer 35] showed the result measured by the critical passivation current density method at the rate of defective area. In addition, the rate of defective area is the value *(ed) and calculated with the critical passivation current density of the separator which does not coat the critical passivation current density of the coated separator.

[0120] The corrosion test was performed using the test piece 1 – the test piece 10. In addition, corrosion test conditions presupposed that it is the same as that of the conditions shown in the example 1 of the 2nd operation gestalt. The result is shown in Table 4.

[0121]

[Table 4]

試験片No.	皮 膜	欠陥面積率	腐食有無
1	TiN/Cr/Ni	10^2	有
2	TiN/Cr/Ni	5×10^2	有
3	TiN/Cr/Ni	10^1	有
4	TiN/Cr/Ni	5×10^1	有
5	TiN/Cr/Ni	10^0	有
6	TiN/Cr/Ni	5×10^0	無
7	TiN/Cr/Ni	10^{-1}	無
8	TiN/Cr/Ni	5×10^{-1}	無
8	TiN/Cr/Ni	10^{-2}	無
9	TiN/Cr/Ni	5×10^{-2}	無
10	TiN/Cr/Ni	10^{-3}	無

[0122] As shown in Table 4, the porosity in the coating layer 35 is to 5x100% or less at the rate of defective area, and corrosion has all generated that corrosion has not occurred in a surface coat in a corrosion test at other rates of defective area. This is the result of being transmitted, and corrosion's advancing, eluting the metal ion of the separator base material 31 on a front face, and corrosion generating the pore which exists in a coat.

[0123] Therefore, by making the porosity in the coating layer 35 into 5x100% or less at the rate of defective area, corrosion factors which transmit and advance pore, such as oxygen and a corrosion product, can be intercepted to the minimum, the peeling resistance in harsh environments, such as corrosion by 70 to 90 degrees C prolonged saturated steam and corrosion by the potential difference peculiar to a fuel cell, and corrosion resistance can improve, and the exfoliation of a coat and the degradation of the separator base material 31 by corrosion can be prevented. In addition, when using the separator constituted from an Au layer, a Cr layer, and a nickel layer by electroplating, it is good to make the porosity in the coating layer 35 into 5x100% or less at the rate of defective area.

[0124] Drawing 6 is drawing of longitudinal section on which a part of separator which shows that the continuation pore penetrated to the interface with a separator base material was intercepted by the coating layer was drawn typically.

[0125] If there is no pore penetrated in the lower layer corrosion-resistant layer 33 even if pore 37 existed in the loan in the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 as shown in drawing 6 , corrosion factors, such as oxygen which transmits and advances pore 37, and a corrosion product, can be intercepted by the surface layer of the corrosion-resistant layer 33. Moreover, if it does not exist as continuation pore which penetrated the inside of the lower layer stratum disjunctum 32-proof when the pore out of the low electrical-and-electric-equipment resistance layer 34 exists in a loan as continuation pore penetrated also in the lower layer corrosion-resistant layer 33, corrosion factors which transmit and advance pore 37, such as oxygen and a corrosion product, can be intercepted on the front face of the stratum disjunctum 32-proof.

[0126] Thus, by intercepting corrosion factors which transmit and advance pore 37, such as oxygen and a corrosion product, to the minimum, the peeling resistance in harsh environments, such as corrosion by 70 to 90 degrees C prolonged saturated steam and corrosion by the potential difference peculiar to a fuel cell, and corrosion resistance can improve, and the exfoliation of a coat and the degradation of the separator base material 31 by corrosion can be prevented. Moreover, the amount of the metal ion eluted in a cooling medium or saturated steam can be reduced, and electric short-circuit with cathode and an anode plate can be prevented.

[0127] In the 4th operation gestalt (drawing 7) book operation gestalt, it is covering a multilayer coating tip layer on a separator base material, and explains that the rise of sag and contact resistance can be prevented.

[0128] The multilayer coating tip layer which consists of a TiN layer and a Cr layer was covered on the separator base material using the ion plating method, the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell stack was formed, and this was made into Example A.

[0129] On the other hand, the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell stack was formed in the separator base material front face using the separator of the SUS316L base material simple substance which does not carry out coating processing, and it considered as the example B of a comparison.

[0130] The sag and contact resistance change in a single cel generation of electrical energy were compared using Example A and the example B of a comparison. The result is shown in drawing 7 .

[0131] The generation-of-electrical-energy electrical potential difference in the early stages of the example A

which performed the multilayer coating tip shows $0.6 \times 10^{-1} \text{V}$, as a continuous line shows, and even if generating duration passes 300 hours, the fall of an electrical potential difference is not accepted so that clearly from drawing 7 . On the other hand, the generation-of-electrical-energy electrical potential difference in the early stages of the example B of a comparison which does not carry out coating processing serves as the inclination for $0.35 \times 10^{-1} \text{V}$ to be shown, and for a generation-of-electrical-energy electrical potential difference to also fall as generating duration passes, as a continuous line shows. Passive state coats, such as an oxide and a corrosion product, are formed in a separator base material front face, the contact resistance of a separator increases, and, as for this, a generation-of-electrical-energy electrical potential difference falls.

[0132] Moreover, the contact resistance of Example A which performed the multilayer coating tip is two or less 10momegacm, as a broken line shows, and it shows the low value. On the other hand, the contact resistance in the early stages of the example B of a comparison which does not carry out coating processing is 60momegacm², and it shows 80momegacm² and a high value as generating duration passes.

[0133] Therefore, according to this operation gestalt, the rise of sag and contact resistance can be prevented by carrying out the multilayer coating tip of the low ingredient of contact resistance to a separator base material front face.

[0134] By the way, as for a solid-state polyelectrolyte mold fuel cell stack, even in low temperature 0 degree C or less, depending on the application, a circumference environment needs to operate good. When water is used for a cooling medium, while the cell is not operating, the water inside a cell is frozen, and there is a possibility that a stack may be destroyed by expansion of the water at the time of freezing, in the part in the condition that water was especially sealed like the inside of a cooling water manifold, or the slot passage of a separator. Thus, an operating environment is a wide range temperature environment from the freezing point to saturated steam temperature, and the material selection in consideration of both ingredient physical-properties difference is important for it in selection of a separator base material and a coating ingredient. The same or coating ingredient with a coefficient of thermal expansion lower than a base material needs to be used especially for the coefficient of thermal expansion of a separator base material and a coating ingredient. Thereby, compressive residual stress acts on a coating coat front face, and exfoliation and crack initiation of a coat can be prevented.

[0135] In the 4th operation gestalt (drawing 8) book operation gestalt, it recycles by carrying out individual recovery of the separator after use at a separator base material and a coating layer.

[0136] This procedure is shown in drawing 8 .

[0137] As shown in drawing 8 , removal 39 of the coat which is the coating layer which consists of a low electrical-and-electric-equipment resistance layer, a corrosion-resistant layer, or a peeling resistance layer recovery 38 about the separator after use after carrying out was performed first. In addition, on the occasion of the removal 39 of a coat, the solution which can dissolve ingredients, such as a metal which forms a coating layer, was used. In addition, the solution applied according to an ingredient was changed. Then, the removal liquid recovery 40 and base material recovery 41 were performed, and individual recovery of a coating layer and the separator base material was carried out.

[0138] After taking removal liquid recovery 40, removal liquid purification 42 was taken and it took playback 43 as plating liquid. The reuse of this plating liquid was carried out, and the new separator plating 44 was obtained.

[0139] On the other hand, the collected separator base material was made electrically, mechanically, or chemical dissolution 45 after grinding, and refinement 46 was performed. And the refined base material was carried out molding 47, and a new separator was obtained.

[0140] When expensive noble-metals ingredients, such as gold and silver, are used for the low electrical-and-electric-equipment resistance layer, the corrosion-resistant layer, and peeling resistance layer which form a coating layer, making all ingredients into disposal has a problem from the viewpoint of a resource exhaustion, an environmental viewpoint, and a viewpoint of a separator manufacturing cost. Then, like this operation gestalt, regeneration is performed for each coating ingredient after recovery electrically, mechanically, or chemically, by using as a coating ingredient again, while preventing an exhaustion of a resource, reduction of a separator manufacturing cost can be aimed at and a low price solid-state polyelectrolyte mold fuel cell can be offered.

[0141] Moreover, since the recovery effectiveness of an ingredient is high, it is effective, and when aluminum and an aluminum containing alloy, copper, and a copper alloy ingredient are especially used as an ingredient, the maximum use of the coating ingredient by plating has the high recovery effectiveness of an ingredient, and effectiveness is high [the use] to a reuse.

[0142]

[Effect of the Invention] According to the manufacture approach of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell separator concerning this invention, as explained above, while losing the sag by resistance and preventing the corrosion by reactant gas or the saturated steam ambient atmosphere, it can obtain the separator which can attain miniaturization and lightweight-izing of a fuel cell, and by applying this separator, it is long lasting and it not only can aim at reduction of cost, but can obtain a reliable solid-state polyelectrolyte mold fuel cell.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing of longitudinal section of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell in the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 2] Drawing of longitudinal section of the separator of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell in the 1st operation gestalt of this invention.

[Drawing 3] Drawing of longitudinal section in the 2nd operation gestalt of this invention on which a part of separator which covered the coating layer was typically drawn by electroplating.

[Drawing 4] Drawing of longitudinal section in the 2nd operation gestalt of this invention on which a part of separator which covered the coating layer was typically drawn with physical vapor deposition.

[Drawing 5] The sectional view showing the rate of defective area of the coat of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell separator in the 2nd operation gestalt of this invention.

[Drawing 6] The sectional view showing having intercepted the penetration pore in the 2nd operation gestalt of this invention which the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell separator followed.

[Drawing 7] Drawing showing the engine-performance comparison with the separator of Example A and the separator of the example B of a comparison in the 3rd operation gestalt of this invention.

[Drawing 8] The block diagram having shown recycle of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell separator in the 4th operation gestalt of this invention.

[Drawing 9] Drawing showing the structure of a cell in the former.

[Drawing 10] Drawing showing the cell stack of the solid-state polyelectrolyte mold fuel cell using a carbon plate in the former.

[Drawing 11] Drawing showing the configuration of the cell in the cell section shown in drawing 10 in the former.

[Drawing 12] The top view showing the separator in the former installed in the cathode electrode side.

[Description of Notations]

30 Separator

31 Separator Base Material

32 Peeling Resistance Layer

33 Corrosion-resistant Layer

34 Low Electrical-and-Electric-Equipment Resistance Layer

35 Coating Layer

36 Exfoliation-proof and Corrosion-resistant Layer

37 Pore

38 After [Use] Separator Recovery

39 Coat Removal

40 Removal Liquid Recovery

41 Base Material Recovery

42 Removal Liquid Purification

43 Plating Liquid Playback

44 New Separator Plating

45 Base Material Dissolution

46 Base Material Refinement

47 New Separator Molding

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-164228

(P2000-164228A)

(43) 公開日 平成12年 6 月16日 (2000.6.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B 4 K 0 4 4
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	B 5 H 0 2 6
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-334737

(22) 出願日 平成10年11月25日 (1998. 11. 25)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 齋藤 正弘

神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目 4 番地

株式会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 齋藤 和夫

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100078765

弁理士 波多野 久 (外 1 名)

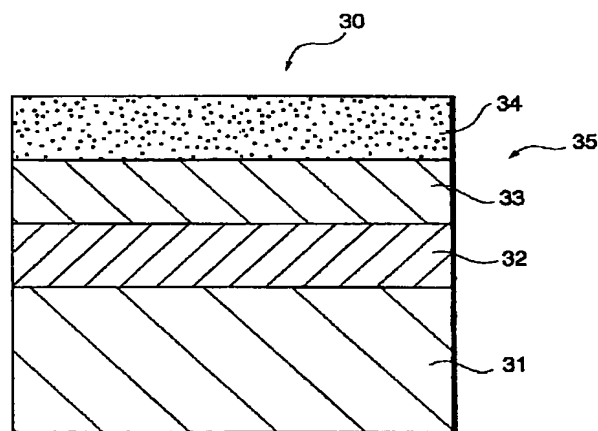
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池のセパレータおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 セパレータの耐食性を向上させて、コンパクト化および軽量化を図った固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ、および低コスト化を図ったセパレータの製造方法を得る。

【解決手段】 固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ 30 は、セパレータ基材 31 と、このセパレータ基材 31 上に被覆されるコーティング層 35 とから構成され、コーティング層 35 は、低電気抵抗性層 34、耐食性層 33 または耐剥離性層 32 のうちの 2 層以上からなる多層構造を有することを特徴とする。



30: セパレータ
31: セパレータ基材
32: 耐剥離性層
33: 耐食性層
34: 低電気抵抗性層
35: コーティング層

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置されるアノード電極およびカソード電極とからなる単電池を複数個積層して構成される電池スタックであって、この電池スタック内にて前記単電池の間に介挿されて用いられる固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、前記セパレータは、セパレータ基材と、このセパレータ基材上に被覆されるコーティング層とから構成され、前記コーティング層は、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの 2 層以上からなる多層構造を有することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【請求項 2】 請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータ基材の材料は、ステンレス鋼、銅および銅合金、アルミおよびアルミ合金、チタンおよびチタン合金のなかのいずれか 1 種類またはその複合材料であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【請求項 3】 請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層をコーティング層の最外層に、耐食性層を前記低電気抵抗性層の下層に、耐剥離性層を前記低電気抵抗性層または前記耐食性層の下層に設けたことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【請求項 4】 請求項 3 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層の材料は、接触抵抗の低い Ni、Fe、Co、B、Pb、Cr、Cu、Ti、Bi、Sn、W、P、Mo、Ag、Pt、Au、TiC、NbC、TiCN、TiN、CrN、TiB₂、ZrB₂、Fe₂B、Si₃N₄ のいずれか 1 種類または 2 種類以上の複合材料であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【請求項 5】 物理蒸着法、化学蒸着法、窒化物処理法、硼化物処理法、カーボナイズ法、鍍金法または溶射法のいずれか 1 種またはこれらの 2 種以上の複合プロセスを用いて、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの 2 層以上からなるコーティング層をセパレータ基材上に形成することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 6】 請求項 5 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、鍍金法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を 0.02 ミクロン以上、耐食性層の膜厚を 0.1 ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を 0.1 ミクロン以上とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 7】 請求項 5 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、物理蒸着法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜

厚を 1.0 ミクロン以上、耐食性層の膜厚を 1.0 ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を 1.0 ミクロン以上とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 8】 請求項 7 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層からなるコーティング層における結晶方位を、ミラー指数 (200) または (002) の方位に配向することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 9】 請求項 6 または 8 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、コーティング層中における気孔率を欠陥面積率で 5×10^0 % 以下とすることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 10】 請求項 5 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に形成されるコーティング層の材料として、前記セパレータ基材の電気抵抗より低い金属材料、セラミックス材料、サーメット材料またはこれらが複合した合金材料を用いることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 11】 請求項 5 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を、電気的、機械的または化学的に除去した後、コーティング層を前記セパレータ基材上に形成することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 12】 セパレータ基材上に、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなるコーティング層を被覆した固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを用い、前記コーティング層を電気的、機械的または化学的に除去して前記コーティング層と前記セパレータ基材とを個別回収して再利用することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 13】 請求項 12 記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、回収されたセパレータ基材を電気的、機械的または化学的に粉砕および溶解して、得られたセパレータ基材材料を再使用することを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法。

【請求項 14】 請求項 5 から 13 までのいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法により得られた固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子膜を電解質として用いた固体高分子電解質型燃料電池のセパレータおよびその製造方法に係り、特に、コンパクト化お

よび軽量化を図ったセパレータおよび低コスト化を図ったセパレータの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、水素などの燃料と空気などの酸化剤を電気化学的に反応させることにより、燃料のもつ化学的エネルギーを電気エネルギーに変換する装置である。

【0003】燃料電池は、使用される電解質の種類により、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型および固体高分子電解質型などの各種が知られている。このなかでも、固体高分子電解質型燃料電池は、分子中にプロトン交換基を有する高分子樹脂膜を飽和に含水させるとプロトン伝導性電解質として機能することを利用した燃料電池であり、比較的低温度域で作動して発電効率も優れているため、近年注目されている。

【0004】図9は、固体高分子電解質型燃料電池の基本単位である単電池の構成を示す図である。

【0005】図9に示すように、単電池1は、イオン導電性を有する固体高分子膜2と、この固体高分子膜2を挟んで配置されたアノード電極3およびカソード電極4とから構成される。そして、これらの各電極3、4の外側には、各電極3、4に反応ガスを供給するガス不透過性のガス供給溝を有するアノード電極側のセパレータ5およびカソード電極側のセパレータ6が配置さる。

【0006】イオン導電性を有する固体高分子膜2としては、たとえばプロトン交換膜であるパーフルオロカーボンスルホン酸（ナフィオンR：米国、デュボン社）が知られている。この固体高分子膜2は分子中に水素イオンの交換基を有しており、飽和含水することでイオン導電性電解質として機能するとともに、アノード電極3側から供給される燃料7とカソード電極4側から供給される酸化剤8とを分離する機能を有する。

【0007】固体高分子膜2を挟んで一方に配置されるアノード電極3は、触媒層3aと多孔質カーボン平板3bとから形成される。また、アノード電極3と対向して配置されるカソード電極4は、触媒層4aと多孔質カーボン平板4bとから形成される。

【0008】アノード電極側のセパレータ5は、セパレータ基材9と、このセパレータ基材9の両側面に配置され、燃料を供給する燃料供給溝10a、10bとから構成される。

【0009】一方、カソード電極側のセパレータ6は、セパレータ基材11と、このセパレータ基材11の側面に配置され、カソード電極4と接する面側に配置され、酸化剤を供給する酸化剤供給溝12と、この酸化剤供給溝12と反対側に配置される燃料供給溝10とから構成される。

【0010】以下に、この単電池1の原理を説明する。

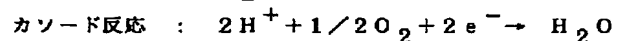
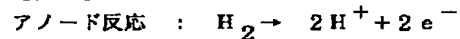
【0011】アノード電極3に燃料7を、カソード電極4に酸化剤8をそれぞれ供給すると、単電池1の一对の

電極3、4間における電気化学反応により起電力が生じる。通常、燃料7として水素、酸化剤8として空気を用いる。

【0012】アノード電極3に水素を供給すると、水素はアノード触媒層3aにおいて水素イオンと電子とに解離し、水素イオンは固体高分子膜2を通過して、また、電子は外部回路を通過してカソード電極4にそれぞれ移動する。一方、カソード電極4に供給された空気中の酸素は、触媒層4aにおいて、水素イオンと電子とによりカソード反応を起こし、水を生成する。このとき、外部回路を通過した電子は電流となり電力を供給することができる。即ち、アノード電極3とカソード電極4とでは、以下に示す反応が進行する。なお、生成した水は未反応ガスと共に電池外に排出される。

【0013】

【化1】



【0014】このような単電池1においては、固体高分子膜2の含水量が少なくなるとイオン抵抗が高くなり、燃料7と酸化剤8との混合（クロスオーバー）が発生し、電池での発電が不可能となる。このため、固体高分子膜2は飽和含水としておくことが望ましい。

【0015】また、発電によりアノード電極3で分離した水素イオンが固体高分子膜2を通過し、カソード電極4に移動する時に水も一緒に移動する。このため、アノード電極3側では固体高分子膜2は乾燥傾向になる。また、供給される燃料7または空気に含まれる水蒸気が少ないと、それぞれの反応ガス入り口付近で固体高分子膜2は乾燥傾向になる。このため、予め加湿した燃料7および酸化剤8を供給することが一般的に行われている。

【0016】ところで、単電池1の起電力は1V以下と低いため、通常、単電池1の上下側面に配置されたセパレータ5、6を介して、数十から数百枚の単電池1を積層して電池スタックを構成している。そして、この電池スタックには、発電に伴う電池スタックの昇温を制御するために、冷却板が数枚、電池毎に挿入されている。

【0017】固体高分子電解質型燃料電池に適用されるセパレータ5、6は、各単電池1を分離する機能を持たせるために、反応ガスまたは冷却水等に対しては不透過性である必要があり、また一方において、セパレータ5、6は単電池1を積層化して電池スタックとし、電池として機能させるために、電気的には導電体である必要がある。通常、固体高分子電解質型燃料電池は70℃から90℃までの比較的低温度で動作するが、この電池内部のセパレータ5、6は、70℃から90℃までの温度における飽和蒸気圧に近い水蒸気を含んだ空気さらされると同時に、電気化学反応にともなう電位差が生じる厳しい環境下にある。このため、セパレータ5、6には

耐腐食性の材料を選択する必要がある。耐食性材料として、一般的にはステンレス等を用いるが、ステンレス等の材料をセパレータ5、6に適用した場合には、表面が酸化して不動態膜が形成されてしまうために電池の抵抗損失が大きくなり、発電効率が大きく低下してしまう。

【0018】かつて1970年代の米国において、スペースシャトル用に開発された固体高分子電解質型燃料電池のセパレータとして、優れた耐食性を有する貴金属であるニオブ等が用いられていた。しかしながら、貴金属系の材料は非常に高価であるとともに、重いという欠点を有してした。そこで、米国特許US-5521018に掲載されているように、カナダのパラード社は、セパレータとしてカーボン板を使用することで、電池スタックの軽量化およびコスト低減を図っている。

【0019】図10は、カーボン板を用いた固体高分子電解質型燃料電池の電池スタックを示す図である。

【0020】図10に示すように、電池スタック13は、外枠14内に単電池1を複数個配列した構造である。そして、この電池スタック13は、大きく反応ガスを反応させて発電を行う電池部15と、反応ガスを加湿するための加湿部16とから構成される。

【0021】図11は、図10の電池部15における単電池1の構成を示す略図である。

【0022】図11に示すように、電池部15に配置される単電池1は、イオン導電性を有する固体高分子膜2を挟んでアノード電極3およびカソード電極4が配置され、アノード電極3の外側に、冷却用セパレータ17が設けられ、この冷却用セパレータ17のさらに外側にアノード電極側のセパレータ5が設けらる。また、カソード電極4の外側に、カソード電極側のセパレータ6が設置される。

【0023】冷却用セパレータ17は、反応に伴い生じる反応熱を冷却水に吸収させて、電池部15の加熱を防止するために設置される。

【0024】図12は、カソード電極側に設置されたセパレータ6を示す平面図である。

【0025】図12に示すように、セパレータ6は、カーボン板からなるほぼ正方形のセパレータ基材11を土台とし、このセパレータ基材11の一隅に、空気および燃料ガスを導入する空気導入口18および燃料ガス導入口19が設けられている。そして、これらの導入口18、19と対向する側に、空気および燃料ガスを排出する空気排出口20および燃料ガス排出口21が設けられる。また、セパレータ基材11の他隅には、冷却水導入口22および冷却水排出口23が設けられている。そして、このセパレータ基材11上には、空気を反応面に導くためにサーペンタイン状の空気溝24が形成され、この空気溝24は、空気導入口18および空気排出口20に連結している。

【0026】空気溝24は比較的柔らかいカーボン板で

あるセパレータ基材11にプレス加工を施すことにより作製される。なお、ここでは図示しないが、アノード電極側のセパレータ5および冷却用セパレータ17もカソード電極側のセパレータ6と同様の構造を有する。

【0027】図10に示す加湿部16の構成は、電池部15の構成とほぼ同じであるが、電池部15において、反応ガス同士が固体高分子膜2を介して接するのとは異なり、水蒸気透過用の膜を介して反応ガスである空気または燃料ガスが冷却水と接することにより加湿されるものである。

【0028】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述したようなセパレータ5、6であっても、依然として、セパレータ5、6の厚さを薄くするには限界を有していた。

【0029】この理由として、第1に、セパレータ5、6としてカーボン板を用いた固体高分子電解質型燃料電池においては、セパレータ5、6としての強度を保つために、ある一定の厚さが必要であることが挙げられる。また第2に、カーボン板は本質的に多孔質体であり、セパレータ間のガスの透過および水の透過を防止する必要があるため、セパレータ5、6の厚みを薄くするには限界を有していた。上述した米国特許US-5521018においても、セパレータの厚さは1.6mmであり、一定の厚さが要求されていた。

【0030】電池スタック13をコンパクト化するためには電池の厚みを薄くすることが最も重要であるが、このようにカーボン板をセパレータに適用した場合には薄くすることに限界があるため、コンパクト化が難しいという問題を有していた。

【0031】また、カーボン材料はそれ自体が高価であるため、低コスト化が難しいという問題があった。

【0032】さらに、カーボン板は熱伝導率がアルミニウム、銅等の金属に比較して悪いために、各電池の間に冷却水が流れる冷却プレートを挿入し、電池を冷却する必要がある。したがって、より一層電池スタックが大きくなるという問題を有していた。また、空冷化が難しいなどの問題を有していた。

【0033】一方、セパレータ材料としてカーボン板を用いずに、セパレータ材料として金属を用いた場合においても、飽和水蒸気雰囲気中や燃料電池特有の電位差による腐食が発生し、電池の性能が低下するという問題を有していた。

【0034】本発明は、これらの問題を解決するためになされたものであり、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの耐食性を向上させて、コンパクト化および軽量化を図った固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを提供することを目的とする。

【0035】また、得られた固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを再利用することで、低コスト化を図る

た固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法を提供することを目的とする。

【0036】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置されるアノード電極およびカソード電極とからなる単電池を複数個積層して構成される電池スタックであって、この電池スタック内にて前記単電池の間に介挿されて用いられる固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、前記セパレータは、セパレータ基材と、このセパレータ基材上に被覆されるコーティング層とから構成され、前記コーティング層は、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの2層以上からなる多層構造を有することを特徴とする。

【0037】低電気抵抗性層は接触時の電気抵抗の低下を防止し、耐食性層はセパレータ基材の腐食を防止し、また、耐剥離性層は密着力を高めて皮膜の剥離を防止する働きを有する。

【0038】上述したように、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータは、70℃から90℃までの飽和水蒸気にさらされ、かつ、燃料電池特有の電位差のある過酷な状態となっている。このため本発明のように、コーティング層を低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなる多層構造とすることで、セパレータに要求される機能をそれぞれのコーティング層中で分担し、セパレータの性能を十分に引き出せる。特に、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させることで、単電池の抵抗による電圧低下を防止することができる。

【0039】また本発明によれば、セパレータの製作時に生じるコーティング層の基材との界面へ貫通した連続気孔を遮断することができる。このため、燃料をアノード電極に、酸化剤である空気をカソード電極に供給することで発生する水素および酸素などとの反応ガスによる腐食、または飽和水蒸気雰囲気中での腐食を防止することができる。

【0040】さらに、耐剥離性層を設けたため、皮膜の密着性を向上することができ、皮膜形成時の皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い皮膜を形成することができる。従って、本発明によれば、長時間にわたってより安定した出力を得ることができる。

【0041】請求項2記載の発明は、請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータ基材の材料は、ステンレス鋼、銅および銅合金、アルミおよびアルミ合金、チタンおよびチタン合金のなかのいずれか1種類またはその複合材料であることを特徴とする。

【0042】本発明によれば、セパレータ基材の材料が強度および延性に優れるため、カーボンに比べて板厚を

薄くすることができ、燃料電池のコンパクト化および軽量化を図れる。また、高熱伝導性に優れるために、起動、運転、停止時に発生する熱を効率良くマニホールド内の冷却媒体に伝達することが可能となり、冷却性能が向上する。さらに、電気抵抗が低いために電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下をなくすることができる。

【0043】請求項3記載の発明は、請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層をコーティング層の最外層に、耐食性層を前記低電気抵抗性層の下層に、耐剥離性層を前記低電気抵抗性層または前記耐食性層の下層に設けたことを特徴とする。

【0044】本発明によれば、低電気抵抗性層では電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を防止し、性能および信頼性を向上することができる。また、耐食性層を低電気抵抗性層の下層に設けたことにより、気孔がなく緻密で均一な皮膜を形成する耐食性層で、低電気抵抗性層中に存在した場合の気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を遮断することができる。このため腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材の性能低下を防止することができる。さらに、耐剥離性層を低電気抵抗性層または耐食性層の下層に設けたことにより、低電気抵抗性層または耐食性層で不足する皮膜の密着性を向上することができ、皮膜形成時や使用時に生じる皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い低電気抵抗性層および耐食性層を形成することができる。

【0045】請求項4記載の発明は、請求項3記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層の材料は、接触抵抗の低いNi、Fe、Co、B、Pb、Cr、Cu、Ti、Bi、Sn、W、P、Mo、Ag、Pt、Au、TiC、NbC、TiCN、TiN、CrN、TiB₂、ZrB₂、Fe₂B、Si₃N₄のいずれか1種類または2種類以上の複合材料であることを特徴とする。

【0046】本発明によれば、セパレータ基材との親和性に優れるため皮膜の密着性を向上を図ることができ、皮膜形成時の皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がない信頼性の高い皮膜を形成することができる。

【0047】請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法は、物理蒸着法、化学蒸着法、窒化物処理法、硼化物処理法、カーボナイジング法、鍍金法または溶射法のいずれか1種またはこれらの2種以上の複合プロセスを用いて、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの2層以上からなるコーティング層をセパレータ基材上に形成することを特徴とする。

【0048】本発明によれば、電気抵抗および接触抵抗の低い材料を薄く均一に形成することができ、また、耐食性に優れた材料を欠陥が少なく緻密に形成することができる。さらに、密着性と延性とに優れた材料を薄く均一に、かつ緻密に形成することができる。

【0049】請求項6記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、鍍金法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を0.02ミクロン以上、耐食性層の膜厚を0.1ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を0.1ミクロン以上とすることを特徴とする。

【0050】請求項7記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、物理蒸着法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を1.0ミクロン以上、耐食性層の膜厚を1.0ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を1.0ミクロン以上とすることを特徴とする。

【0051】請求項6および7記載の発明によれば、低電気抵抗性層では皮膜表面の接触時の電気抵抗の低下がなく、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にすることができる。また、耐食性層では低電気抵抗性層中に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができる。このため腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材の性能低下を防止することができる。さらに、耐剥離性層では低電気抵抗性層または耐食性層で不足する皮膜の密着性を向上することができたため、皮膜形成時の低電気抵抗性層または耐食性層の皮膜剥離を最小限に防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い低電気抵抗性層および耐食性層を形成することができる。

【0052】請求項8記載の発明は、請求項7記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層からなるコーティング層における結晶方位を、ミラー指数(200)または(002)の方位に配向することを特徴とする。

【0053】本発明によれば、機械的強度に優れ、長時間の70℃から90℃の飽和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性および耐食性を得ることができる。

【0054】請求項9記載の発明は、請求項6または8記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、コーティング層中における気孔率を欠陥面積率で 5×10^0 %以下とすることを特徴とする。

【0055】本発明によれば、気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断ことができ、冷却媒体や飽和水蒸気中に溶出する金属イオンの量を低下させ、陰極と陽極との電気的ショートを防ぐことができる。また、長時間の70℃から90℃の飽

和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性および耐食性を向上することができる。

【0056】請求項10記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に形成されるコーティング層の材料として、前記セパレータ基材の電気抵抗より低い金属材料、セラミックス材料、サーメット材料またはこれらが複合した合金材料を用いることを特徴とする。

【0057】本発明によれば、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にすることができる。

【0058】請求項11記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を、電気的、機械的または化学的に除去した後、コーティング層を前記セパレータ基材上に形成することを特徴とする。

【0059】本発明によれば、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を除去してからコーティングすることにより、セパレータ基材と皮膜との密着性を高めることができ、皮膜形成時の皮膜剥離を最小限に防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い皮膜を形成することができる。また、皮膜形成時の材料付着効率を最小限維持しつつ、セパレータの製造コストを低減できる。

【0060】請求項12記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法は、セパレータ基材上に、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなるコーティング層を被覆した固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを用い、前記コーティング層を電気的、機械的または化学的に除去して前記コーティング層と前記セパレータ基材とを個別回収して再利用することを特徴とする。

【0061】請求項13記載の発明は、請求項12記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、回収されたセパレータ基材を電気的、機械的または化学的に粉碎および溶解して、得られたセパレータ基材材料を再使用することを特徴とする。

【0062】請求項12および13記載の発明によれば、コーティング層およびセパレータ基材を個別回収して処理を施して再使用することにより、資源の枯渇を防止するとともに、セパレータの製造コストの低減を図ることができ、低価格な固体高分子電解質型燃料電池を得られる。

【0063】請求項14記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータは、請求項5から13までのいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法により得られる。

【0064】

た固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法を提供することを目的とする。

【0036】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、固体高分子電解質膜と、この固体高分子電解質膜の両面に配置されるアノード電極およびカソード電極とからなる単電池を複数個積層して構成される電池スタックであって、この電池スタック内に前記単電池の間に介挿されて用いられる固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、前記セパレータは、セパレータ基材と、このセパレータ基材上に被覆されるコーティング層とから構成され、前記コーティング層は、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの2層以上からなる多層構造を有することを特徴とする。

【0037】低電気抵抗性層は接触時の電気抵抗の低下を防止し、耐食性層はセパレータ基材の腐食を防止し、また、耐剥離性層は密着力を高めて皮膜の剥離を防止する働きを有する。

【0038】上述したように、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータは、70℃から90℃までの飽和水蒸気にさらされ、かつ、燃料電池特有の電位差のある過酷な状態となっている。このため本発明のように、コーティング層を低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなる多層構造とすることで、セパレータに要求される機能をそれぞれのコーティング層中で分担し、セパレータの性能を十分に引き出せる。特に、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させることで、単電池の抵抗による電圧低下を防止することができる。

【0039】また本発明によれば、セパレータの製作時に生じるコーティング層の基材との界面へ貫通した連続気孔を遮断することができる。このため、燃料をアノード電極に、酸化剤である空気をカソード電極に供給することで発生する水素および酸素などとの反応ガスによる腐食、または飽和水蒸気雰囲気中での腐食を防止することができる。

【0040】さらに、耐剥離性層を設けたため、皮膜の密着性を向上することができ、皮膜形成時の皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い皮膜を形成することができる。従って、本発明によれば、長時間にわたってより安定した出力を得ることができる。

【0041】請求項2記載の発明は、請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、セパレータ基材の材料は、ステンレス鋼、銅および銅合金、アルミおよびアルミ合金、チタンおよびチタン合金のなかのいずれか1種類またはその複合材料であることを特徴とする。

【0042】本発明によれば、セパレータ基材の材料が強度および延性に優れるため、カーボンに比べて板厚を

薄くすることができ、燃料電池のコンパクト化および軽量化を図れる。また、高熱伝導性に優れるために、起動、運転、停止時に発生する熱を効率良くマニホールド内の冷却媒体に伝達することが可能となり、冷却性能が向上する。さらに、電気抵抗が低いために電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下をなくすることができる。

【0043】請求項3記載の発明は、請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層をコーティング層の最外層に、耐食性層を前記低電気抵抗性層の下層に、耐剥離性層を前記低電気抵抗性層または前記耐食性層の下層に設けたことを特徴とする。

【0044】本発明によれば、低電気抵抗性層では電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を防止し、性能および信頼性を向上することができる。また、耐食性層を低電気抵抗性層の下層に設けたことにより、気孔がなく緻密で均一な皮膜を形成する耐食性層で、低電気抵抗性層中に存在した場合の気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を遮断することができる。このため腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材の性能低下を防止することができる。さらに、耐剥離性層を低電気抵抗性層または耐食性層の下層に設けたことにより、低電気抵抗性層または耐食性層で不足する皮膜の密着性を向上することができたため、皮膜形成時や使用時に生じる皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い低電気抵抗性層および耐食性層を形成することができる。

【0045】請求項4記載の発明は、請求項3記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータにおいて、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層の材料は、接触抵抗の低いNi、Fe、Co、B、Pb、Cr、Cu、Ti、Bi、Sn、W、P、Mo、Ag、Pt、Au、TiC、NbC、TiCN、TiN、CrN、TiB₂、ZrB₂、Fe₂B、Si₃N₄のいずれか1種類または2種類以上の複合材料であることを特徴とする。

【0046】本発明によれば、セパレータ基材との親和性に優れるため皮膜の密着性を向上を図ることができ、皮膜形成時の皮膜剥離を防止するとともに、気孔などの欠陥がない信頼性の高い皮膜を形成することができる。

【0047】請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法は、物理蒸着法、化学蒸着法、窒化物処理法、硼化物処理法、カーボナイズング法、鍍金法または溶射法のいずれか1種またはこれらの2種以上の複合プロセスを用いて、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層のうちの2層以上からなるコーティング層をセパレータ基材上に形成することを特徴とする。

【0048】本発明によれば、電気抵抗および接触抵抗の低い材料を薄く均一に形成することができ、また、耐食性に優れた材料を欠陥が少なく緻密に形成することができる。さらに、密着性と延性とに優れた材料を薄く均一に、かつ緻密に形成することができる。

【0049】請求項6記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、鍍金法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を0.02ミクロン以上、耐食性層の膜厚を0.1ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を0.1ミクロン以上とすることを特徴とする。

【0050】請求項7記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、物理蒸着法を用いてコーティング層を形成する際、低電気抵抗性層の膜厚を1.0ミクロン以上、耐食性層の膜厚を1.0ミクロン以上および耐剥離性層の膜厚を1.0ミクロン以上とすることを特徴とする。

【0051】請求項6および7記載の発明によれば、低電気抵抗性層では皮膜表面の接触時の電気抵抗の低下がなく、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にすることができる。また、耐食性層では低電気抵抗性層中に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができる。このため腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材の性能低下を防止することができる。さらに、耐剥離性層では低電気抵抗性層または耐食性層で不足する皮膜の密着性を向上することができたため、皮膜形成時の低電気抵抗性層または耐食性層の皮膜剥離を最小限に防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い低電気抵抗性層および耐食性層を形成することができる。

【0052】請求項8記載の発明は、請求項7記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層からなるコーティング層における結晶方位を、ミラー指数(200)または(002)の方位に配向することを特徴とする。

【0053】本発明によれば、機械的強度に優れ、長時間の70℃から90℃の飽和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性および耐食性を得ることができる。

【0054】請求項9記載の発明は、請求項6または8記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、コーティング層中における気孔率を欠陥面積率で 5×10^0 %以下とすることを特徴とする。

【0055】本発明によれば、気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができ、冷却媒体や飽和水蒸気中に溶出する金属イオンの量を低下させ、陰極と陽極との電気的ショートを防ぐことができる。また、長時間の70℃から90℃の飽

和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性および耐食性を向上することができる。

【0056】請求項10記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に形成されるコーティング層の材料として、前記セパレータ基材の電気抵抗より低い金属材料、セラミックス材料、サーメット材料またはこれらが複合した合金材料を用いることを特徴とする。

【0057】本発明によれば、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にすることができる。

【0058】請求項11記載の発明は、請求項5記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を、電気的、機械的または化学的に除去した後、コーティング層を前記セパレータ基材上に形成することを特徴とする。

【0059】本発明によれば、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を除去してからコーティングすることにより、セパレータ基材と皮膜との密着性を高めることができ、皮膜形成時の皮膜剥離を最小限に防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い皮膜を形成することができる。また、皮膜形成時の材料付着効率を最小限維持しつつ、セパレータの製造コストを低減できる。

【0060】請求項12記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法は、セパレータ基材上に、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなるコーティング層を被覆した固体高分子電解質型燃料電池のセパレータを用い、前記コーティング層を電気的、機械的または化学的に除去して前記コーティング層と前記セパレータ基材とを個別回収して再利用することを特徴とする。

【0061】請求項13記載の発明は、請求項12記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法において、回収されたセパレータ基材を電気的、機械的または化学的に粉碎および溶解して、得られたセパレータ基材材料を再使用することを特徴とする。

【0062】請求項12および13記載の発明によれば、コーティング層およびセパレータ基材を個別回収して処理を施して再使用することにより、資源の枯渇を防止するとともに、セパレータの製造コストの低減を図ることができ、低価格な固体高分子電解質型燃料電池を得られる。

【0063】請求項14記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータは、請求項5から13までのいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの製造方法により得られる。

【0064】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池のセパレータおよびその製造方法について、図1～図9および表1～表4を用いて説明する。

【0065】第1実施形態（図1、図2）

本実施形態においては、セパレータ基材上にコーティング層を被覆して、セパレータを作製した。なお、セパレータ基材上にはサーベントイン状の空気溝が形成されており、空気導入口および空気排出口なども形成されている。また、コーティング層は、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層から構成される。

【0066】セパレータ基材の材料としては、ステンレス鋼、銅および銅合金、アルミおよびアルミ合金、チタンおよびチタン合金のいずれか1種、またはその複合材を用いた。

【0067】まず、セパレータ基材上に存在する不動態皮膜または酸化物を電氣的、機械的または化学的に除去し、まず、セパレータ基材上に耐剥離性層を被覆した。次に、耐食性層、そして最外層に低電気抵抗性層を被覆した。

【0068】低電気抵抗層の材料としては、従来使用のカーボン材料の電気抵抗である $1000\mu\Omega\text{cm}^2$ と同等か、それより低い電気抵抗を有するNi、Fe、Co、B、Pb、Cr、Cu、Ti、Bi、Sn、W、P、Mo、Ag、Pt、Au、TiC、NbC、TiCN、TiN、CrN、TiB₂、ZrB₂、Fe₂B、Si₃N₄のいずれか1種類または2種類以上の材料を複合したものを用いた。

【0069】また、耐食性層および耐剥離性層としては、低電気抵抗性層と同様の材料を気孔率、密着性、延性またはコーティング施工性の観点から選択し、親和性に優れた1種類または2種類以上の複合した材料を用いた。

【0070】これらのコーティング方法としては、薄膜形成が可能な物理蒸着法、化学蒸着法、窒化物処理法、硼化物処理法、カーボナイズ法、鍍金法、溶射法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。なお、低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層に用いるコーティング材料には、それぞれのコーティング方法でコーティング可能な材料とそうでないコーティング材料が存在するため、実際に適用する材料によって最適なコーティング方法を選択すると良い。

【0071】例えば、物理蒸着法として、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法、イオンビームミキシング法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。化学蒸着法としては、熱CVD法、プラズマCVD法、レーザーCVD法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。窒化物処理法としては、ガス窒化法、熔融塩浴法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。硼化物処理法としては、熔融塩浴法を用いる。

カーボナイズ法としては、カーボン塗布法（カーボン材料を刷毛により塗布し皮膜を形成後に熱処理）または、カーボンスプレー法（カーボン材料を結合剤と液状に混合し、スプレー後に熱処理する）のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。鍍金法としては、置換鍍金法、電気鍍金法、無電解鍍金法、溶融鍍金法、アノード酸化法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。溶射法としては、ガス溶射法、アーク溶射法、プラズマ溶射法、高速ガス炎溶射法のいずれか1種またはそれらの2種以上の複合プロセスを用いる。

【0072】このような方法により得られる固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの縦断面の模式図を図1に示す。

【0073】図1に示すように、セパレータ30は、金属の薄板から成るセパレータ基材31上に、耐剥離性層32、耐食性層33および低電気抵抗性層34からなるコーティング層35が被覆されて構成される。

【0074】また、耐剥離性層32および耐食性層33、または耐食性層33および低電気抵抗性層34のコーティング層35に用いる材料が、どちらの機能をも持ち合わせている場合には、低電気抵抗性層34、耐食性層33または耐剥離性層32のいずれかのコーティング層35と一緒に層数を減らすことができる。これを図2に示す。

【0075】図2に示すように、セパレータ30は、金属の薄板から成るセパレータ基材31上に、コーティング層35が被覆されて構成される。そして、このコーティング層35は、耐剥離性層32と耐食性層33とを同一の層とした耐剥離性および耐食性層36と、この層36を被覆する低電気抵抗性層34とからなる。

【0076】また、セパレータ30には各単電池を分離する機能を持たせており、数十枚から数百枚のセパレータ30を介して単電池を積層して燃料電池として使用するため、セパレータ30とカソード電極とが接触する層およびセパレータ30とアノード電極とが接触するコーティング層の最外層としては、電気抵抗の低いコーティング材料を形成する必要がある。図1および図2に示すように、セパレータ30と各電極との接触抵抗を低くするために、セパレータ30の最外層に低電気抵抗性層34をコーティングすると良い。

【0077】以下において、実際に、鍍金法および物理蒸着法を用いてセパレータ基材31上にコーティング層35を形成した。

【0078】実施例1

本実施例においては、鍍金法を用いた。

【0079】鍍金法を用いて、セパレータ基材31上に、多層コーティング層35を被覆した。

【0080】コーティング層35の材料として、セパレータ基材31上にNiまたはNiの合金を、そして最外

層にAuまたはAuの合金を配置した。

【0081】また、セパレータ基材31上にNiまたはNiの合金を、その上にCrまたはCrの合金を、その上にNiまたはNiの合金を、そして最外層にAuまたはAuの合金を配置した。

【0082】本実施例によれば、皮膜表面のAu層では接触時の電気抵抗の低下を防止し、その下層のNi層ではAu層の密着力を高め皮膜の剥離を防止するとともに、Au層に存在する気孔を伝わって進入する酸素または腐食生成物などの腐食因子を遮断し、腐食による皮膜の剥離を防止することができる。さらに、その下層のCr層ではAu層およびその下層のNi層に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を、Cr酸化物層では基材の不動態皮膜を破壊してNi層を形成するため、セパレータ基材31との密着力を高め皮膜の剥離を防止できる。

【0083】実施例2

本実施例においては、物理蒸着法を用いた。

【0084】物理蒸着法を用いて、多層コーティング層35を、セパレータ基材31上に被覆した。

【0085】コーティング層35の材料として、セパレータ基材31上に、CrまたはCrの合金を、そして最外層にTiNまたはTiNの合金を配置した。

【0086】また、セパレータ基材31上に、CrまたはCrの合金を、その上にTiNまたはTiNの合金を、そして、さらにこの層上にCrまたはCrの合金を、そして最外層にTiNまたはTiNの合金を配置した。

【0087】本実施例によれば、皮膜表面のTiN層では接触時の電気抵抗の低下を防止し、その下層のCr層ではTiN層の密着力を高め皮膜の剥離を防止するとともに、TiN層に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子をCr酸化物となって遮断し、腐食による皮膜の剥離を防止できる。さらにその下層のTiN層では、Cr層に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を遮断し、耐食性や腐食による皮膜の剥離を防止する。その下層のCr層では、TiN層の密着力を高め皮膜の剥離を防止するとともに、TiN層に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子をCr酸化物となって遮断し、腐食による皮膜の剥離を防止する。

【0088】従って、本実施形態によれば、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ30では、セパレータ基材31の電気抵抗より低い金属材料、セラミックス材料、サーメット材料、またはそれらの複合した合金材料をセパレータ基材31の表面にコーティングしたため、電池性能として重要なセパレータ30の電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限に抑えることができる。

【0089】また、本実施形態のコーティング方法によ

れば、薄膜形成が可能であり、電気抵抗および接触抵抗の低い材料を薄く均一に形成することができるだけでなく、耐食性に優れた材料を欠陥が少なく緻密に形成することができる。このため、密着性と延性とに優れた材料を薄く、均一に、かつ緻密に形成することができる。なお、セパレータ基材31上に存在する不動態皮膜または酸化物を電氣的、機械的または化学的に除去することで、セパレータ基材31皮膜との密着性を高めることができ、皮膜形成時の皮膜剥離を最小限に防止するとともに、気孔などの欠陥がなく信頼性の高い皮膜を形成することができる。また、皮膜形成時の材料付着効率を最小限維持しつつ、セパレータの製造コストを低減することができる。

【0090】さらに、本実施形態によれば、セパレータ基材31の材料として金属材料を用いることにより、強度、延性に優れるためカーボンに比べて板厚を薄くすることができ、燃料電池のコンパクト化および軽量化を図れる。実際、金属セパレータを用いることにより、板厚を1.0mm以下の薄板にすることが可能であり、従来に比べて1/5の厚さにすることができる。また、金属材料は熱伝導性に優れるため、起動、運転、および停止時に発生する熱を効率良くマニホールド内の冷却媒体に伝達することが可能となり、冷却性能が向上する。

【0091】このように、セパレータに熱伝導のよいセパレータ材料を用いているために、セパレータ31を空冷の放熱フィンとして利用できるようになるので、空冷式が可能となる。空冷式を採用すると冷却水が不要となり、冷却水循環のための配管およびポンプ等が不要となり、システムが簡素化されるとともに、電池内部の冷却水マニホールド孔が不要となりコンパクトなシステムとなる電池スタックを得られる。また、冷却水を用いていないので、環境条件が0℃以下になるような寒冷地においても凍結の心配がなく、信頼性の高い電池スタックが可能となる。さらに、金属セパレータは多孔質材のカーボンに比べてガスのシール性が良いため、より薄いセパレータとすることができ、電池スタックをコンパクト化できる。

【0092】また、冷却水を未反応ガスの加湿に利用する場合が一般的であったが、本実施形態における電池スタックでは空冷で冷却水がないためこれを利用できない。しかし、自己加湿部を持っているため、新たに加湿用の水源を設置する必要がなく、タンクおよびポンプ等が不要となり、電池スタックのコンパクト化が可能となる。

【0093】第2実施形態（図3～図4；表1～表3）
本実施形態においては、鍍金法または物理蒸着法による、低電気抵抗性層、耐食性層、耐剥離性層の最適な膜厚を決定した。

【0094】実施例1（図3；表1）

本実施例においては、電気鍍金法により、SUS316

し基材上に低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層を形成し、試験片No. 1～No. 64のセパレータを用いて腐食試験を行い、最適な各層の厚さを決定した。

【0095】図3は、鍍金法により、コーティング層を被覆したセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図である。

【0096】図3に示すように、セパレータ30は、セパレータ基材31上にコーティング層35が被覆される。そして、コーティング層35は、Niを用いた耐剥離性層32と、Crを用いた耐食性層33と、Auを用

いた低電気抵抗性層34とから構成される。

【0097】試験片No. 1～No. 64は、表1に示すように、低電気抵抗性層34であるAu層を0.01～0.04と変化させた。また、耐食性層33であるCr層を0.05～0.2ミクロンと変化させ、さらに、耐剥離性層32であるNi層を0.05～0.2ミクロンと変化させた。

【0098】

【表1】

試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐食性層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐剥離性層 膜厚(μm)	腐食 有無	試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐食性層 膜厚(μm)	腐食 有無	耐剥離性層 膜厚(μm)	腐食 有無
1	0.01	有	0.05	有	0.05	有	33	0.03	無	0.05	無	0.05	無
2	0.01	有	0.05	有	0.10	無	34	0.03	無	0.05	無	0.10	無
3	0.01	有	0.05	有	0.15	無	35	0.03	無	0.05	無	0.15	無
4	0.01	有	0.05	有	0.20	無	36	0.03	無	0.05	無	0.20	無
5	0.01	有	0.10	有	0.05	有	37	0.03	無	0.10	無	0.05	無
6	0.01	有	0.10	無	0.10	無	38	0.03	無	0.10	無	0.10	無
7	0.01	有	0.10	無	0.15	無	39	0.03	無	0.10	無	0.15	無
8	0.01	有	0.10	無	0.20	無	40	0.03	無	0.10	無	0.20	無
9	0.01	有	0.15	無	0.05	無	41	0.03	無	0.15	無	0.05	無
10	0.01	有	0.15	無	0.10	無	42	0.03	無	0.15	無	0.10	無
11	0.01	有	0.15	無	0.15	無	43	0.03	無	0.15	無	0.15	無
12	0.01	有	0.15	無	0.20	無	44	0.03	無	0.15	無	0.20	無
13	0.01	有	0.20	無	0.05	無	45	0.03	無	0.20	無	0.05	無
14	0.01	有	0.20	無	0.10	無	46	0.03	無	0.20	無	0.10	無
15	0.01	有	0.20	無	0.15	無	47	0.03	無	0.20	無	0.15	無
16	0.01	有	0.20	無	0.20	無	48	0.03	無	0.20	無	0.20	無
17	0.02	無	0.05	無	0.05	無	49	0.04	無	0.05	無	0.05	無
18	0.02	無	0.05	無	0.10	無	50	0.04	無	0.05	無	0.10	無
19	0.02	無	0.05	無	0.15	無	51	0.04	無	0.05	無	0.15	無
20	0.02	無	0.05	無	0.20	無	52	0.04	無	0.05	無	0.20	無
21	0.02	無	0.10	無	0.05	無	53	0.04	無	0.10	無	0.05	無
22	0.02	無	0.10	無	0.10	無	54	0.04	無	0.10	無	0.10	無
23	0.02	無	0.10	無	0.15	無	55	0.04	無	0.10	無	0.15	無
24	0.02	無	0.10	無	0.20	無	56	0.04	無	0.10	無	0.20	無
25	0.02	無	0.15	無	0.05	無	57	0.04	無	0.15	無	0.05	無
26	0.02	無	0.15	無	0.10	無	58	0.04	無	0.15	無	0.10	無
27	0.02	無	0.15	無	0.15	無	59	0.04	無	0.15	無	0.15	無
28	0.02	無	0.15	無	0.20	無	60	0.04	無	0.15	無	0.20	無
29	0.02	無	0.20	無	0.05	無	61	0.04	無	0.20	無	0.05	無
30	0.02	無	0.20	無	0.10	無	62	0.04	無	0.20	無	0.10	無
31	0.02	無	0.20	無	0.15	無	63	0.04	無	0.20	無	0.15	無
32	0.02	無	0.20	無	0.20	無	64	0.04	無	0.20	無	0.20	無

【0099】そして、アノード電極は、アノード触媒層とアノードセパレータとにより、カソード電極は、カソード触媒層とカソードセパレータとにより形成した。これらの電極を用い、アノード電極に水素、カソード電極に空気をそれぞれ供給し、アノード電極で供給された水素はアノード触媒層で水素イオンと電子に解離し、水素イオンは固体高分子膜を通して、電子は外部回路を

【0100】腐食試験条件として、発電電圧を0.6V、試験時間200時間とし、セパレータの最外面皮膜の腐食発生状態を求めた。その結果を表1に示す。

【0101】表1に示すように、腐食試験において最外面皮膜に腐食が発生していないのは、低電気抵抗性層34の膜厚を0.02ミクロン以上、耐食性層33の膜厚を0.1ミクロン以上、耐剥離性層32の膜厚を0.

1ミクロン以上とした場合であり、他の膜厚では最外面皮膜に腐食が発生していた。

【0102】実施例2（図4；表2）

本実施例においては、物理蒸着法であるアーク放電式イオンブレイティング法により、SUS316L基材上に低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層を形成し、試験片No. 1～No. 64のセパレータを用いて腐食試験を行い、最適な各層の厚さを決定した。

【0103】図4は、物理蒸着法により、コーティング層を被覆したセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図である。

【0104】図4に示すように、セパレータ30は、セパレータ基材31上にコーティング層35が被覆される。そして、コーティング層35は、Niを用いた耐剥離性層32と、Crを用いた耐食性層33と、TiNを用いた低電気抵抗性層34とから構成される。

【0105】試験片No. 1～No. 64は、表2に示すように、低電気抵抗性層34であるTiN層、耐食性

層33であるCr層および耐剥離性層32であるNi層を、それぞれ0.05~0.2ミクロンと変化させた。

【0106】

【表2】

試験片No.	低電気抵抗層膜厚(μm)	腐食有無	耐食性層膜厚(μm)	腐食有無	耐剥離性層膜厚(μm)	腐食有無	試験片No.	低電気抵抗層膜厚(μm)	腐食有無	耐食性層膜厚(μm)	腐食有無	耐剥離性層膜厚(μm)	腐食有無
1	0.5	有	0.5	有	0.5	有	33	1.5	無	0.5	無	0.5	無
2	0.5	有	0.5	有	1.0	無	34	1.5	無	0.5	無	1.1	無
3	0.5	有	0.5	有	1.5	無	35	1.5	無	0.5	無	1.5	無
4	0.5	有	0.5	有	2.0	無	36	1.5	無	0.6	無	2.0	無
5	0.5	有	1.0	無	0.5	無	37	1.6	無	1.0	無	0.5	無
6	0.5	有	1.0	無	1.0	無	38	1.5	無	1.0	無	1.0	無
7	0.5	有	1.0	無	1.5	無	39	1.5	無	1.0	無	1.5	無
8	0.5	有	1.0	無	2.5	無	40	1.5	無	1.0	無	2.0	無
9	0.5	有	1.5	無	0.5	無	41	1.5	無	1.5	無	0.5	無
10	0.5	有	1.5	無	1.0	無	42	1.5	無	1.5	無	1.0	無
11	0.5	有	1.5	無	1.5	無	43	1.5	無	1.5	無	1.5	無
12	0.5	有	1.5	無	2.0	無	44	1.5	無	1.5	無	2.0	無
13	0.5	有	2.0	無	0.5	無	45	1.5	無	2.0	無	0.5	無
14	0.5	有	2.0	無	1.0	無	46	1.5	無	2.0	無	1.0	無
15	0.5	有	2.0	無	1.5	無	47	1.5	無	2.0	無	1.5	無
16	0.5	有	2.0	無	2.0	無	48	1.5	無	2.0	無	2.0	無
17	1.0	無	0.5	無	0.5	無	49	2.0	無	0.5	無	0.5	無
18	1.0	無	0.5	無	1.0	無	50	2.0	無	0.5	無	1.0	無
19	1.0	無	0.5	無	1.5	無	51	2.0	無	0.5	無	1.5	無
20	1.0	無	0.5	無	2.0	無	52	2.0	無	0.5	無	2.0	無
21	1.0	無	1.0	無	0.5	無	53	2.0	無	1.0	無	0.5	無
22	1.0	無	1.0	無	1.0	無	54	2.0	無	1.0	無	1.0	無
23	1.0	無	1.0	無	1.5	無	55	2.0	無	1.0	無	1.5	無
24	1.0	無	1.0	無	2.0	無	56	2.0	無	1.0	無	2.0	無
25	1.0	無	1.5	無	0.5	無	57	2.0	無	1.5	無	0.5	無
26	1.0	無	1.5	無	1.0	無	58	2.0	無	1.5	無	1.0	無
27	1.0	無	1.5	無	1.5	無	59	2.0	無	1.5	無	1.5	無
28	1.0	無	1.5	無	2.0	無	60	2.0	無	1.5	無	2.0	無
29	1.0	無	2.0	無	0.5	無	61	2.0	無	2.0	無	0.5	無
30	1.0	無	2.0	無	1.0	無	62	2.0	無	2.0	無	1.0	無
31	1.0	無	2.0	無	1.5	無	63	2.0	無	2.0	無	1.5	無
32	1.0	無	2.0	無	2.0	無	64	2.0	無	2.0	無	2.0	無

【0107】表2に示す試験片No. 1~No. 64を用いて腐食試験を行った。なお、腐食試験条件は、実施例1と同様である。この結果を表2に示す。

【0108】表2に示すように、腐食試験において最外表面皮膜に腐食が発生していないのは、低電気抵抗性層34の膜厚を1.0ミクロン、耐食性層33の膜厚を1.0ミクロン、耐剥離性層32の膜厚を1.0ミクロンとした場合であり、他の膜厚では最外表面皮膜に腐食

が発生した。

【0109】次に、実施例2において得られたセパレータのコーティング層35についてX線分析を行った。

【0110】表3は、物理蒸着法により形成されたコーティング層35の結晶配向を示す表である。

【0111】

【表3】

試験片No.	低電気抵抗層 膜厚(μm)	腐食 有無	結晶配向	耐食性層 膜厚(μm)	腐食 有無	結晶配向	耐剥離性層 膜厚(μm)	腐食 有無	結晶配向
1	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	0.5	有	(111), (002)
2	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	1.0	無	(200), (002)
3	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	1.5	無	(200), (002)
4	0.5	有	(111), (200)	0.5	有	(111), (002)	2.0	無	(200), (002)
5	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
6	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
7	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
8	0.5	有	(111), (200)	1.0	無	(200), (002)	2.5	無	(200), (002)
9	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
10	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
11	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
12	0.5	有	(111), (200)	1.5	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
13	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
14	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
15	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
16	0.5	有	(111), (200)	2.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
17	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
18	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
19	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
20	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
21	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
22	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
23	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
24	1.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
25	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
26	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
27	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
28	1.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)
29	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	0.5	無	(200), (002)
30	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	1.0	無	(200), (002)
31	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	1.5	無	(200), (002)
32	1.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)	2.0	無	(200), (002)

【0112】表3に示すように、耐食性に優れていた皮膜の結晶配向は、殆どがミラー指数(200)または(002)の方位に配向していた。

【0113】一方、腐食した皮膜の結晶配向面は、殆どがミラー指数(111)、(200)または(002)が混在した結晶配向面であった。

【0114】本実施形態によれば、鍍金法による低電気抵抗性層34の膜厚を0.02ミクロン以上、耐食性層33の膜厚を0.1ミクロン以上、耐剥離性層32の膜厚を0.1ミクロン以上とし、また、物理蒸着法による低電気抵抗性層34の膜厚を1.0ミクロン以上、耐食性層33の膜厚を1.0ミクロン以上、耐剥離性層32の膜厚を1.0ミクロン以上とすることにより、電池性能として重要なセパレータの電気的な接触抵抗を低下させ、単電池の抵抗による電圧低下を最小限にするとともに、低電気抵抗性層34中に存在する気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができる。さらに、腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材31の性能低下を防止することができるため、信頼性の高いコーティング層35を形成することができる。

【0115】また、コーティング層35の結晶方位をミラー指数(200)または(002)の方位に配向することにより、長時間の腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性および耐食性を得ることができる。さらに、結晶配向面を同一方向にすることにより、電気的な接触抵抗を低下させるとともに、皮膜中の電流密度が均一となり、単電池の抵抗による電圧

低下を最小限にすることができる。

【0116】第3実施形態(図5～図6;表4)

本実施形態においては、コーティング層の欠陥面積率を 5×10^0 %以下と規定したことについて説明する。

【0117】本実施形態においては、物理蒸着法により、SUS316L基材上にコーティング層を1ミクロン形成したセパレータを使用した。このセパレータの縦断面図の一部を図5に模式的に示す。

【0118】図5に示すように、セパレータ30は、SUS316Lからなるセパレータ基材31上にコーティング層35が被覆され、このコーティング層35は、Niを用いた耐剥離性層32と、Crを用いた耐食性層33と、TiNを用いた低電気抵抗性層34とから構成される。

【0119】そして、コーティング層35の気孔率を変化させて、試験片1～試験片10とした。ここで、コーティング層35における気孔率は、臨界不動態化電流密度法により測定した結果を欠陥面積率で示した。なお、欠陥面積率はコーティングしたセパレータの臨界不動態化電流密度をコーティングしないセパレータの臨界不動態化電流密度で除して求めた値である。

【0120】試験片1～試験片10を用いて、腐食試験を行った。なお、腐食試験条件は、第2実施形態の実施例1に示す条件と同様とした。その結果を表4に示す。

【0121】

【表4】

試験片No.	皮 膜	欠陥面積率	腐食有無
1	TiN/Cr/Ni	10^2	有
2	TiN/Cr/Ni	5×10^2	有
3	TiN/Cr/Ni	10^1	有
4	TiN/Cr/Ni	5×10^1	有
5	TiN/Cr/Ni	10^0	有
6	TiN/Cr/Ni	5×10^0	無
7	TiN/Cr/Ni	10^{-1}	無
8	TiN/Cr/Ni	5×10^{-1}	無
8	TiN/Cr/Ni	10^{-2}	無
9	TiN/Cr/Ni	5×10^{-2}	無
10	TiN/Cr/Ni	10^{-3}	無

【0122】表4に示すように、腐食試験において表面皮膜に腐食が発生していないのは、コーティング層35における気孔率が欠陥面積率で 5×10^0 %以下までであり、他の欠陥面積率ではいずれも腐食が発生している。これは、皮膜中に存在する気孔を伝わって腐食が進行し、セパレータ基材31の金属イオンが表面に溶出し腐食が発生した結果である。

【0123】従って、コーティング層35における気孔率が欠陥面積率で 5×10^0 %以下とすることにより、気孔を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することができ、長時間の70℃から90℃の飽和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性、耐食性が向上し、腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材31の性能低下を防止することができる。なお、鍍金法によりAu層、Cr層およびNi層から構成されるセパレータを用いる場合においても、コーティング層35における気孔率が欠陥面積率で 5×10^0 %以下とすると良い。

【0124】図6は、コーティング層により、セパレータ基材との界面へ貫通した連続気孔を遮断したことを示すセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図である。

【0125】図6に示すように、かりに低電気抵抗性層34中に気孔37が存在したとしても、その下層の耐食性層33に貫通した気孔が無ければ、気孔37を伝わって進入する酸素および腐食生成物などの腐食因子を耐食性層33の表面層で遮断することができる。また、かりに低電気抵抗性層34中からの気孔がその下層の耐食性層33にも貫通した連続気孔として存在した場合においても、その下層の耐剥離層32中を貫通した連続気孔として存在しなければ、気孔37を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を耐剥離層32の表面で遮断することができる。

【0126】このように、気孔37を伝わって進入する酸素や腐食生成物などの腐食因子を最小限に遮断することにより、長時間の70℃から90℃の飽和水蒸気による腐食、燃料電池特有の電位差による腐食など過酷な環境での耐剥離性、耐食性が向上し、腐食による皮膜の剥離やセパレータ基材31の性能低下を防止することができる。また、冷却媒体や飽和水蒸気中に溶出する金属イオンの量を低下させ、陰極と陽極との電氣的ショート

防ぐことができる。

【0127】第4実施形態(図7)

本実施形態においては、多層コーティング層をセパレータ基材上に被覆することで、電圧低下および接触抵抗の上昇を防止できることについて説明する。

【0128】イオンプレーティング法を用いて、TiN層とCr層とからなる多層コーティング層をセパレータ基材上に被覆して、固体高分子電解質型燃料電池スタックを形成して、これを実施例Aとした。

10 【0129】一方、セパレータ基材表面にコーティング処理をしないSUS316L基材単体のセパレータを用いて固体高分子電解質型燃料電池スタックを形成して、比較例Bとした。

【0130】実施例Aおよび比較例Bを用いて、単セル発電における電圧低下および接触抵抗変化を比較した。その結果を図7に示す。

【0131】図7から明らかなように、多層コーティングを施した実施例Aの初期における発電電圧は、実線で示すように 0.6×10^{-1} Vを示しており、発電時間が300時間を経過しても電圧の低下は認められない。一方、コーティング処理をしない比較例Bの初期における発電電圧は、実線で示すように、 0.35×10^{-1} Vを示しており、発電電圧も発電時間が経過するに従い低下する傾向となっている。これは、セパレータ基材表面に酸化物や腐食生成物などの不動態皮膜が形成され、セパレータの接触抵抗が増大し、発電電圧が低下したものである。

【0132】また、多層コーティングを施した実施例Aの接触抵抗は、破線で示すように $10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 以下であり、低い値を示している。一方、コーティング処理をしない比較例Bの初期における接触抵抗は $60 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ であり、発電時間が経過するに従い、 $80 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ と高い値を示している。

【0133】従って、本実施形態によれば、セパレータ基材表面に接触抵抗の低い材料を多層コーティングすることにより、電圧低下および接触抵抗の上昇を防止することができる。

【0134】ところで、固体高分子電解質型燃料電池スタックは、その用途によっては周辺環境が0℃以下の低温でも良好に動作する必要がある。冷却媒体に水を用いた場合には、電池が動作していないときに電池内部の水が凍結し、特に冷却水マニホールド内やセパレータの溝流路のように水が密閉されたような状態にある箇所において、凍結時の水の膨張によりスタックが破壊される恐れがある。このように使用環境は氷点下から飽和水蒸気温度までの広範囲な温度環境であり、セパレータ基材とコーティング材料の選定においては、両者の材料物性差を考慮した材料選定が重要である。特に、セパレータ基材とコーティング材料の熱膨張係数は、同一または基材よりも熱膨張係数が低いコーティング材料を用いる必要

がある。これにより、コーティング皮膜表面には圧縮の残留応力が作用し、皮膜の剥離および亀裂の発生を防止できる。

【0135】第4実施形態（図8）

本実施形態においては、使用後のセパレータをセパレータ基材とコーティング層とに個別回収して、リサイクルを行ったものである。

【0136】この手順を図8に示す。

【0137】図8に示すように、まず、使用後のセパレータを回収38した後、低電気抵抗性層、耐食性層または耐剥離性層からなるコーティング層である皮膜の除去39を行った。なお、皮膜の除去39の際には、コーティング層を形成する金属などの材料を溶解できる溶液を使用した。なお、材料に応じて適用する溶液を変えた。その後、除去液回収40および基材回収41を行い、コーティング層およびセパレータ基材を個別回収した。

【0138】除去液回収40した後、除去液精製42し、鍍金液として再生43した。この鍍金液を再使用して、新しいセパレータ鍍金44を得た。

【0139】一方、回収されたセパレータ基材を、電氣的、機械的または化学的に粉碎後、溶解45し、精鍊46を行った。そして、精鍊された基材を成型47して、新しいセパレータを得た。

【0140】コーティング層を形成する低電気抵抗性層、耐食性層および耐剥離性層に金、銀などの高価な貴金属材料を用いた場合には、全ての材料を廃棄処分することは資源枯渇の観点や環境の観点およびセパレータ製造コストの観点から問題がある。そこで、本実施形態のように、各コーティング材料を電氣的、機械的または化学的に回収後、再生処理を行い、再度コーティング材料として用いることで、資源の枯渇を防止するとともに、セパレータ製造コストの低減を図ることができ、低価格な固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【0141】また、鍍金によるコーティング材料の最使用は材料の回収効率がいたため有効であり、また、特に、材料としてアルミおよびアルミ合金、銅および銅合金材料を用いた場合には、材料の回収効率が高く、再使用には効果が高い。

【0142】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池セパレータの製造方法によれば、コストの低減を図れるだけでなく、抵抗による電圧低下をなくし、反応ガスまたは飽和水蒸気雰囲気による腐食を防止するとともに、燃料電池のコンパクト化および軽量化を図れるセパレータを得られ、このセパレータを適用することで、長寿命で信頼性の高い固体高分子電解質型燃料電池を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの縦断面図。

【図2】本発明の第1実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの縦断面図。

【図3】本発明の第2実施形態における、鍍金法により、コーティング層を被覆したセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図。

【図4】本発明の第2実施形態における、物理蒸着法により、コーティング層を被覆したセパレータの一部を模式的に描いた縦断面図。

【図5】本発明の第2実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池セパレータの皮膜の欠陥面積率を示す断面図。

【図6】本発明の第2実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池セパレータの連続した貫通気孔を遮断したことを示す断面図。

【図7】本発明の第3実施形態における、実施例Aのセパレータと比較例Bのセパレータとの性能比較を示す図。

【図8】本発明の第4実施形態における、固体高分子電解質型燃料電池セパレータのリサイクルを示したブロック図。

【図9】従来における、単電池の構造を示す図。

【図10】従来における、カーボン板を用いた固体高分子電解質型燃料電池の電池スタックを示す図。

【図11】従来における、図10に示す電池部における単電池の構成を示す図。

【図12】従来における、カソード電極側に設置されたセパレータを示す平面図。

【符号の説明】

30 セパレータ

31 セパレータ基材

32 耐剥離性層

33 耐食性層

34 低電気抵抗性層

35 コーティング層

36 耐剥離および耐食性層

37 気孔

38 使用後セパレータ回収

39 皮膜除去

40 除去液回収

41 基材回収

42 除去液精製

43 鍍金液再生

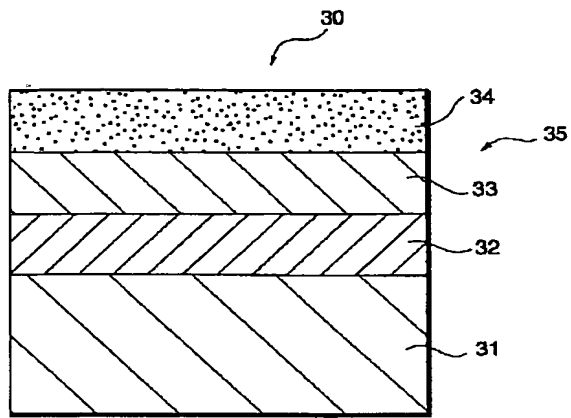
44 新セパレータ鍍金

45 基材溶解

46 基材精鍊

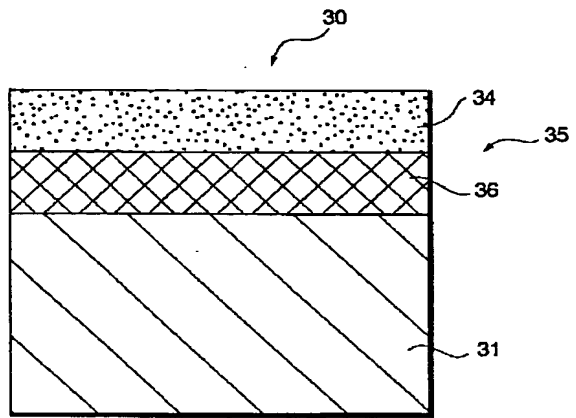
47 新セパレータ成型

【図1】



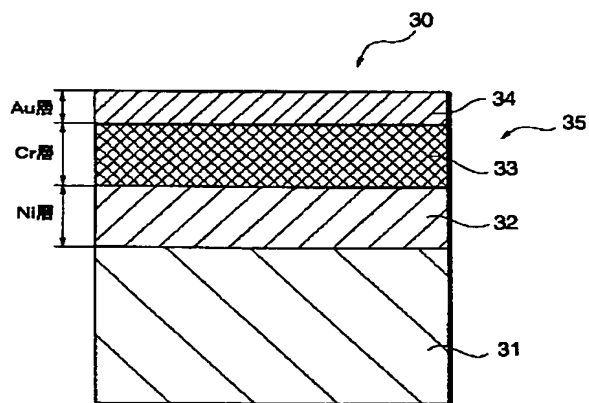
30:セパレータ
 31:セパレータ基材
 32:耐剥離性層
 33:耐食性層
 34:低電気抵抗性層
 35:コーティング層

【図2】

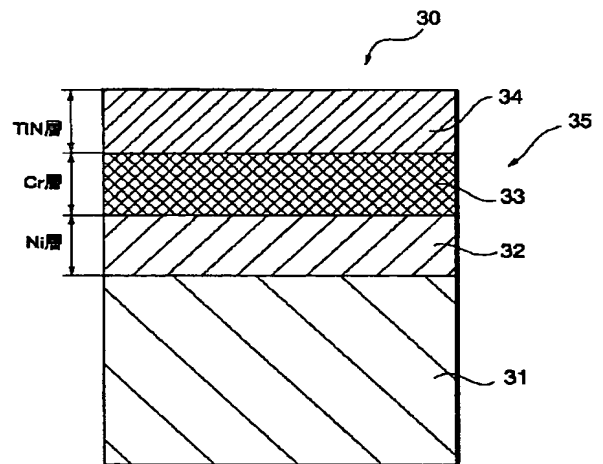


30:セパレータ
 31:セパレータ基材
 34:低電気抵抗性層
 35:コーティング層
 36:耐剥離および耐食性層

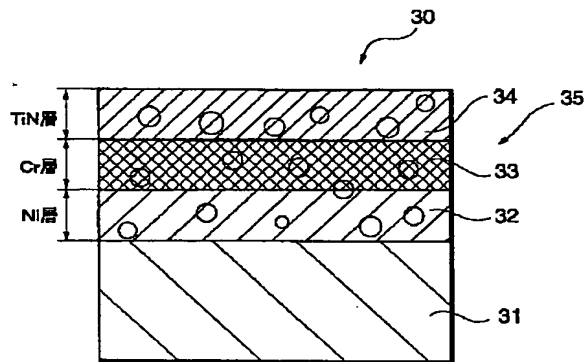
【図3】



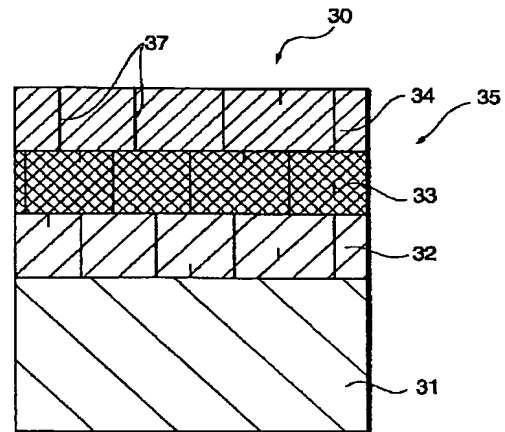
【図4】



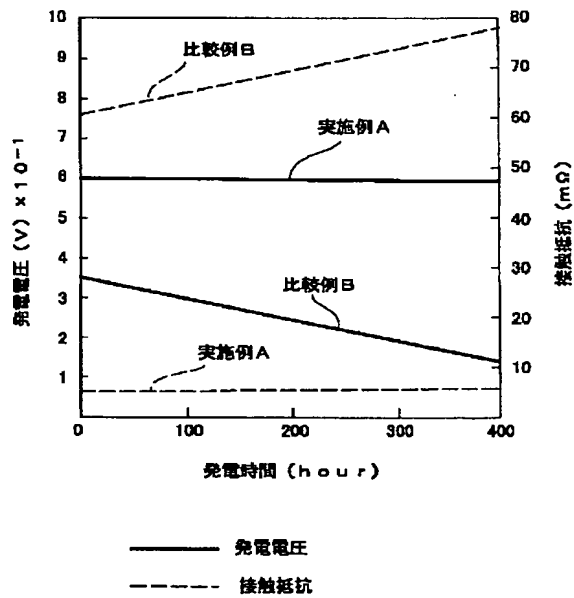
【図5】



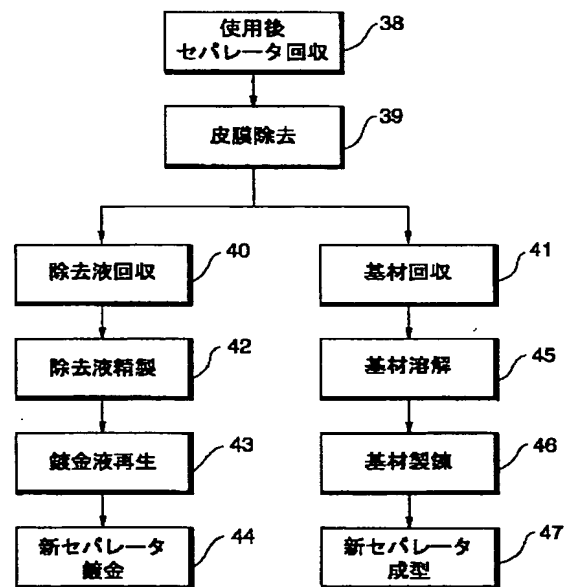
【図6】



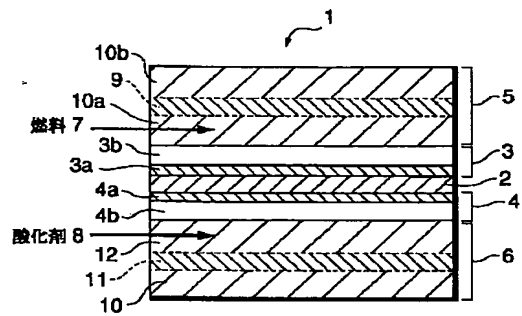
【図7】



【図8】

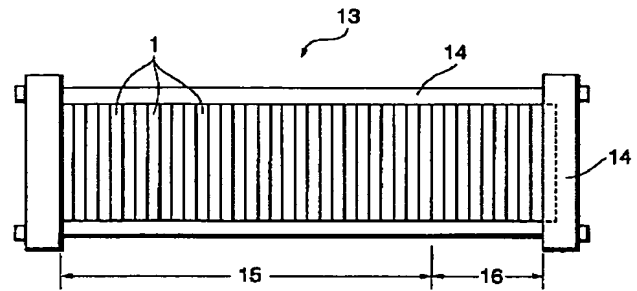


【図9】



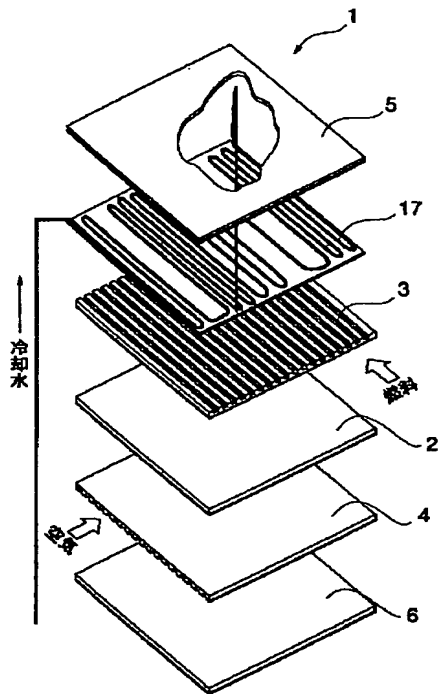
- 1:単電池
2:固体高分子膜
3:アノード電極
4:カソード電極
5,6:セパレータ
7:燃料
8:酸化剤
9:セパレータ基材
10a,10b:燃料供給溝
11:セパレータ基材
12:酸化剤供給溝

【図10】



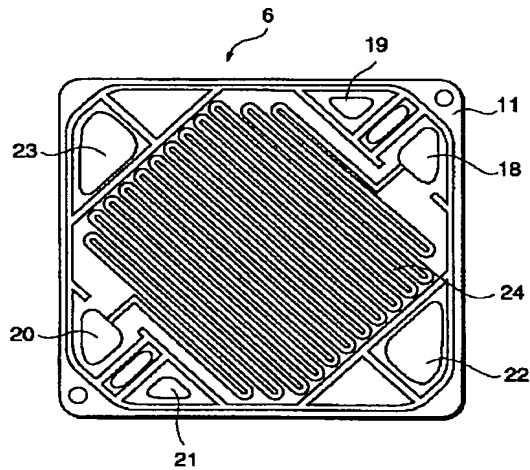
- 13:電池スタック
14:外枠
15:電池部
16:加温部

【図11】



- 1:単電池
2:固体高分子膜
3:アノード電極
4:カソード電極
5,6:セパレータ
17:冷却用セパレータ

【図12】



- 6:セパレータ
11:セパレータ基材
18:空気導入口
19:燃料ガス導入口
20:空気排出口
21:燃料ガス排出口
22:冷却水導入口
23:冷却水排出口
24:空気溝

フロントページの続き

(72)発明者 松本 一秀
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目 4 番地
株式会社東芝京浜事業所内
(72)発明者 高橋 雅士
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目 4 番地
株式会社東芝京浜事業所内
(72)発明者 伊藤 昌行
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目 4 番地
株式会社東芝京浜事業所内

(72)発明者 和田 国彦
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目 4 番地
株式会社東芝京浜事業所内
(72)発明者 高石 和年
神奈川県横浜市鶴見区末広町二丁目 4 番地
株式会社東芝京浜事業所内
F ターム(参考) 4K044 AA03 AA06 AB10 BA01 BA02
BA06 BA08 BA10 BA18 BB02
BC02 BC05 BC14 CA11 CA12
CA13 CA14 CA18
5H026 AA06 BB00 BB04 BB06 EE02
EE08 EE11 HH03 HH04

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.